

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Vladimir Čabraja

Zagreb, 2012.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor

Prof. dr. sc. Ivan Juraga

Vladimir Čabraja

Zagreb, 2012.

SAŽETAK DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad sadrži dva dijela:

- teoretski i
- eksperimentalni dio.

U uvodnom teoretskom dijelu prikazani su postupci dobivanja nelegiranog čelika te je dat prikaz vrsta korozije s posebnim naglaskom na pojavne oblike korozije i vrste oštećenja koje se javljaju na nelegiranim čelicima. Prikazane su glavne metode zaštite i mogućnosti sprječavanja nastanka korozije različitim zaštitnim postupcima kao što su npr. zaštita od korozije prevlakama, elektrokemijske metode zaštite, konstrukcijsko tehničke mjere te zaštita promjenom okolnosti.

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su određivanja vrste i uzroka pojave korozijskih oštećenja na različitim uzorcima oštećenih konstrukcija načinjenih od nelegiranih čelika, neka od kojih su se dogodila na različitim instalacijama na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

1. UVOD.....	1
1.1. Proizvodnja čelika	2
1.2. Pretaljivanje sirovog željeza	2
1.3. Dezoksidacija	3
1.4. Skrućivanje čelika	3
2. OPĆENITO O NELEGIRANIM UGLJIČNIM ČELICIMA	5
2.1. Primjena ugljičnih nelegiranih čelika	5
3. KOROZIJA I ZAŠTITA KONSTRUKCIJSKIH MATERIJALA	6
3.1. Pojavni oblici korozije	6
3.1.1. Opća (ravnomjerna) korozija.....	7
3.1.2. Selektivna korozija	7
3.1.3. Rupičasta – jamičasta (pitting) korozija	8
3.1.4. Kontaktna korozija – bimetalna, galvanska korozija.....	10
3.1.5. Interkristalna korozija.....	11
3.1.6. Napetosna korozija.....	12
3.2. Karakteristične korozijske pojave na nelegiranim čelicima	13
3.2.1. Opća korozija	14
3.2.2. Korozija u procijepu.....	15
3.2.3. Rupičasta korozija.....	16
3.2.4. Napetosna korozija.....	17
3.2.5. Erozijska korozija.....	20
3.2.6. Galvanska korozija.....	23
3.2.7. Mikrobiološki poticana korozija	28
3.2.8. Vodikova bolest	33
3.2.9. Korozija u betonu.....	40
4. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE	50
4.1. Zaštita od korozije različitim prevlakama.....	50
4.1.1. Pripreme površine metala	50
4.1.3. Metalne prevlake	53
4.1.4. Anorganske nemetalne prevlake.....	54
4.1.5. Organske prevlake.....	55
4.2. Elektrokemijske metode prevačenja (anodna, katodna)	59
4.2.1. Anodna zaštita od korozije	59
4.2.2. Katodna zaštita od korozije.....	61

4.3. Konstrukcijske i tehnološke mjere	65
4.4. Zaštita materijala promjenama okolnosti.....	66
4.4.1. <i>Inhibitori korozije.....</i>	67
4.4.2. <i>Podjela inhibitora</i>	67
4.4.3. <i>Uspješnost inhibicije</i>	69
5. EKSPERIMENTALNI DIO	70
5.1. Uvod.....	70
5.2. Ispitivanja različitih vrsta uzoraka nastalih u eksploataciji	71
5.2.1. <i>Puknuće temeljne vodovodne cijevi.....</i>	72
5.2.2. <i>Puknuće temeljne instalacije centralnog grijanja.....</i>	78
5.2.3. <i>Puknuće temeljne vodovodne instalacije kod sjeverne zgrade fakulteta.....</i>	82
5.2.4. <i>Dotrajali parkirni prostor od armiranog betona</i>	88
5.2.5. <i>Oštećenje čeličnog cjevovoda sirove netretirane vode</i>	91
5.2.6. <i>Puknuće cjevovoda pitke vode.....</i>	95
5.2.7. <i>Oštećenje cjevovoda morske balastne vode u rafinerijskom postrojenju</i>	98
5.2.8. <i>Puknuće vodovodnog cjevovoda</i>	102
6. ZAKLJUČAK	103
7. LITERATURA.....	104

POPIS SLIKA

Sl.1. Pojava opće korozije – nelegirani konstrukcijski čelik - zaštitna ograda [15]	6
Sl.2. Selektivna korozija u jednofaznom i dvofaznom mediju [8].	7
Sl.3. Selektivna korozija – pripoj zavarenog spoja od Cr-Ni čelika s neprimjereno visokim udjelom delta ferita na zavaru [15].	7
Sl.4. Rupičasta korozija – ozbiljan rupičasti napad po cijeloj površini dijela od legiranog čelika [16].	8
Sl.5. Rupičasta korozija – lijevi dio slike prikazuje inducirano gravitacijsko isušivanje prikazano vertikalno, dok desni dio slike prikazuje horizontalno polegnutu U – cijev na kojoj je nastala eliptična rupičasta korozija izazvana vodom [16].	8
Sl.6. Pojava kontaktne korozije na spojnem dijelu [15].	9
Sl.7. Kontaktna galvanska korozija – galvanska korozija u cijevi sa deformacijom kod nelegiranog čelika [16].	9
Sl.8. Pojava interkristalne korozije po granicama zrna legiranog CrNi čelika [8].	10
Sl. 9. Interkristalna korozija – oštećenje nelegiranog konstrukcijskog čelika [21].	10
Sl.10. Prikaz pojave napetosne korozije – transkristalni napad legiranog CrNi čelika [15]. ...	11
Sl. 11. Interkristalna korozija (nastanak pukotine usljed naprezanja) – slika prikazuje interkristalne pukotine na napregnutom dijelu cijevi koja je savijena na kut od 90° kod nelegiranog čelika [16].	11
Sl. 12. Pregled korozijskih oblika [17].	12
Sl. 13. Pojava opće korozije kod brodske konstrukcije [8].	13
Sl. 14. Korozija u procjepu – ispod izolacije na cijevi nelegiranog čelika [16].	14
Sl. 15. Korozija u procjepu – na otvorenom dijelu kotla kod nelegiranog čelika [16].	15
Sl. 17. Rupičasta korozija – korozijski napad na zavar zaglavlja cijevi od nelegiranog čelika [16].	16
Sl. 18. Napetosna korozija – pojava pucanja usljed toplinski pogođenih zona pokraj zvara nelegiranog čelika [16].	17
Sl. 19. Napetosna korozija – Rupičasta i napetosna korozijska pukotina. Transkristalne pukotine započele su kao sitne rupice, a zatim su se proširile interkristalno kod nelegiranog čelika [16].	18
Sl. 20. Erozijska korozija – Napad na cijevi; ujednačeni napad na materijal po cijeloj površini na prvih 20 cm kod nelegiranog čelika [16].	19

Sl. 21. Erozijska korozija – kavitacija (napad s oštrim rubovima koncentriran na gornjem dijelu cijevi) nelegiranog čelika [16].	20
Sl. 22. Erozijska korozija – trošenje (prikazuje glatke spiralne utore nastale strujanjem fluida po uzorku) nelegiranog čelika [16].	21
Sl. 23. Galvanska korozija nelegiranih ugljičnih čelika – slika prikazuje žljebasti napad na neizolirani dio cijevi, dok desni dio slike prikazuje [16].	23
Sl. 24. Termodinamički podpomognuta galvanska korozija (skica) [16].	25
Sl. 25. Mikrobiološki poticana korozija – cijev uljed korozijskog napada nelegiranog ugljičnog čelika [16].	27
Sl. 26. Mikrobiološki poticana korozija – Teško mikrobiološko oštećenje na unutrašnjosti cijevi. Oštećenje je protkano malim jamicama [16].	28
Sl. 27. Mikrobiološki poticana korozija – usljed nagrizanja vode sa visokim udjelom sulfata, fosfata, organskih tvari i amonijaka [16].	29
Sl. 28. Shematski prikaz korozije na djelovanje SRB - bakterije [16].	30
Sl. 29. Vodikova bolest sa vodikovim mjehurićem (blistering) ili razugljičenjem [16].	33
Sl. 30. Visokotemperaturni napad vodika – stanjivanje i unutarnje pucanje konstrukcijskog čelika usljed korozije. Mali sadržaj sumpora između 0,009 % i 0,004 % [16].	33
Sl. 31. Vodikova bolest – nastajanje mjehurića usljed korozije (hladni vodikov napad) [16].	35
Sl. 32. Vodikova bolest – vodikom izazvano pucanje usljed naprezanja čelika (intergranularni prijelom i poprečne pukotine na zavaru) [16].	38
Sl. 33. Pojava korozije u procjepu kod napuknutog armaturnog betona u morskoj vodi [25].	40
Sl. 34. Uznapredovala korozija u procjepu [25].	40
Sl. 35. Rupičasta korozija u armiranom betonu [25].	41
Sl. 36. Prikaz oštećenja betona uzrokovano kloridima [25].	43
Sl. 37. Pukotina usljed mehaničkog naprezanja [25].	44
Sl. 38. Primjer lutajuće struje sa DC željezničke pruge prenesene na željezno ojačanje u betonu [25].	45
Sl. 39. Stereomikroskopske snimke čelika nakon 3 mjeseca u atmosferskim uvjetima [25].	45
Sl. 40. Pucanje betona usljed vlage [25].	46
Sl. 41. Krivulja anodne polarizacije, j – gustoća struje, E_{rev} – ravnotežni potencijal, E_p – potencijal početka pasiviranja, E_{pp} – potencijal potpunog pasiviranja, E_{tp} – potencijal transpasiviranja [3].	59
Sl. 42. Katodna zaštita metala – sustav s vanjskim izvorom i žrtvenom anodom [8].	60

Sl. 43. Shema stanice katodne zaštite; izvor istosmjerne struje (1), anodno uzemljenje (2) i kabeli (3), točka drenaže (D) [5].	61
Sl. 44. Katodna zaštita vanjskim izvorom istosmjerne struje jednog spremnika [8].	61
Sl. 45. Katodna zaštita za armirano-betonsku konstrukciju [8].	62
Sl. 46. Katodna zaštita protektorom (žrtvenom anodom) [8].	63
Sl. 47. Anodni protektori od cinka na krmenom dijelu broda [14].	63
Sl. 48. Radno mjesto ispitivanja uzoraka pod stereomikroskopom.	69
Sl. 49. Iskopina pored istočne zgrade Fakulteta strojarstva i brodogradnje – oštećenje vodovodne cijevi.	71
Sl. 50. Opća korozija u području oštećenja zaštitne prevlake i pojava potpune perforacije stijenke cijevi - vodovodna cijev pored istočne zgrade Fakulteta strojarstva i brodogradnje.	72
Sl. 51. Izrezani detalj - unutarnji presjek cijevi.	73
Sl. 52. Detalj – vanjski dio cijevi.	73
Sl. 53. Stereomikroskopski prikaz puknuća – unutarnji dio cijevi.	74
Sl. 54. Stereomikroskopski prikaz detelja opće korozije na kojemu je uklonjen produkt korozije.	75
Sl. 55. Stereomikroskopski prikaz pucanja na vanjskom dijelu cijevi.	76
Sl. 57. Puknuće temeljne instalacije centralnog grijanja između južne i istočne zgrade Fakulteta strojarstva i brodogradnje.	77
Sl. 58. Prikaz dijela oštećenog toplovoda od nelegiranog čelika.	78
Sl. 59. Korozija ispod izolacije – vanjski dijela cijevi za centralno grijanje.	79
Sl. 60. Detalj puknuća na vanjskom dijelu cijevi za centralno grijanje.	79
Sl. 61. Detaljiji stereomikroskopski prikaz u području oštećenja.	80
Sl. 62. Stereomikroskopski prikaz produkta korozije na cijevi za centralno grijanje – vidljivo je da su korozijski produkti nastali samo s vanjske strane cijevi.	80
Sl. 63. Iskopavanje puknute temeljne vodovodne instalacije.	81
Sl. 64. Prikaz nastalih oštećenja dijela temeljne vodovodne cijevi zahvaćenog korozijom te temeljne značajke cjevovoda.	82
Sl. 65. Detalj presjeka unutarnjeg dijela cijevi zahvaćenog korozijom.	83
Sl. 66. Detalj presjeka vanjskog dijela cijevi zahvaćenog korozijom.	83
Sl. 67. Stereomikroskopski prikaz unutarnjeg dijela cijevi u području potpune perforacije (dolje) i detalj površine cijevi nakon uklanjanja korozijskih produkata (gore).	84
Sl. 68. Stereomikroskopski prikaz produkata korozije na vanjskom dijelu cijevi.	85

Sl. 69. Stereomikroskopski prikaz djelomično očišćenog dijela cijevi od	86
korozijskih produkata.....	86
Sl. 70. Betonska konstrukcija zahvaćena korozijom.	87
Sl. 71. Dio armirano betonske konstrukcije zahvaćene korozijom.....	88
Sl. 72. Prikaz nastale korozije armiranog betona usljed vlage.	89
Sl. 73. Prikaz detalja armirane nosive grede zahvaćene korozijom.....	89
Sl. 74. Dio čeličnog cjevovoda sirove vode – vanjska strana.	90
Sl. 75. Dio čeličnog cjevovoda sirove vode – unutarnja strana.	91
Sl. 76. Unutarnji dio dijela cjevovoda (lijevo) i vanjski dio dijela cjevovoda (desno) koji je korodirao.	91
Sl. 77. Detalj unutarnjeg dijela cijevi zahvaćen korozijom.	92
Sl. 78. Prikaz detalja korozijskih produkata stereomikroskopskom snimkom sa unutarnjeg dijela cijevi zahvaćenog općom korozijom.....	93
Sl. 79. Stereomikroskopski prikaz unutarnjeg dijela cijevi očišćenog od produkata korozije.	93
Sl. 80. Prikaz pukotine na odrezanom dijelu cjevovoda.	94
Sl. 81. Prikaz detalja pukotine na unutarnjem dijelu cijevi.	95
Sl. 82. Prikaz odrezanog dijela cijevi s vanjske strane.	95
Sl. 83. Stereomikroskopski prikaz detalja korozije na unutarnjem dijelu cijevi.	96
Sl. 84. Stereomikroskopski prikaz drugog detalja korozije na unutarnjem dijelu cijevi.	96
Sl. 85. Prikaz unutrašnjosti cjevovoda morske balastne vode.	97
Sl. 86. Naslage produkata korozije na donjem dijelu cjevovoda nakon rezanja.	98
Sl. 87. Prikaz rupičaste korozije na gornjem dijelu cjevovoda.	99
Sl. 88. Detalj rupičaste korozije na gornjem dijelu cjevovoda.	99
Sl. 89. Stereomikroskopski snimak jedne od jamica uzrokovane korozijom.	100
Sl. 90. Stereomikroskopski snimak drugog detalja jamice koja je nastala korodiranjem čelika.	100
Sl. 91. Unutarnji dio cijevi zahvaćen korozijom (lijevo), te vanjski dio cijevi (desno).	101
Sl. 92. Poprečni presjek izrezanog dijela cijevi u zoni oštećenja	101

POPIS OZNAKA I KRATICA

SCC – (stress corrosion cracking) pucanja usljed napetosne korozije,

SRB – (sulphate – reducing bacteria) smanjenje bakterija sulfatom,

CSH – (calcium – silica hydrate) kalcij – silika hidrat,

j – gustoća struje,

E_{rev} – ravnotežni potencijal,

E_p – potencijal početka pasiviranja,

E_{pp} – potencijal potpunog pasiviranja,

E_{tp} – potencijal transpasiviranja,

f_u - faktor usporavanja,

η_i - stupnjem inhibicije,

$(v_{kor})_{ni}$ - brzina korozije u neinhibiranom mediju,

$(v_{kor})_i$ - brzina korozije u inhibiranom mediju.

Izjava

Izjavljujem da sam diplomski rad na temu "Elektrokemijski korozijski postupci na nelegiranim konstrukcijskim čelicima" izradio samostalno uz potrebne konzultacije, savjete, uporabu navedene literature i uređaja za ispitivanje.

Vladimir Čabraja

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj obitelji, majci Suzani, sestri Marini, bratu Miroslavu, baki Marici te rodbini i prijateljima na pruženoj potpori i razumijevanju tijekom mog studiranja na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Ivanu Juragi, dip. ing. Vinku Šimunoviću, dr. sc. Ivanu Stojanoviću, doc. dr. sc. Vesni Alar, te Dubravki na stručnim savjetima i vođenju kroz izradu mog diplomskog rada.

1. UVOD

1.1. Proizvodnja čelika

Proizvodnja čelika započinje u visokoj peći procesima redukcije. Kao redukcijska sredstva rabe se koks i nafta kao nosioci ugljika. Redukcija pripremljenih rudača odvija se u visokoj peći pomoću ugljika iz koksa. Koks u visokoj peći služi i kao sredstvo za redukciju, ali i kao nosioc toplinske energije procesa. Reducirano željezo bilo je u dodiru s koksom, vapnencem, kremenom, zrakom i vatrostalnim zidom peći pa je otopilo određene količine ugljika, dio pratećih elemenata (Mn i Si) i nečistoća (P i S). Proizvod peći je bijelo i sivo sirovo željezo (gvožđe) s relativno visokim udjelom ugljika (2 do 4 %), fosfora i sumpora te drugih pratećih elemenata (6 do 10 %). Upravo zbog visokog udjela fosfora i ugljika sirovo željezo je krhko i neuporabivo za tehničke potrebe. Ovisno o brzini hlađenja pri skrućivanju taljevine iz visoke peći i masenom udjelu silicija i mangana nastaje sivo ili bijelo sirovo željezo [1].

Bijelo sirovo željezo na prijelomu ima svijetlu boju jer je ugljik pretežno u cementitu (Fe_3C) zahvaljujući bržem skrućivanju i većem masenom udjelu cementatora mangana (Mn). Osnova je za proizvodnju čelika, čeličnog i bijelog tvrdog lijeva. Bijelo sirovo željezo dalje se prerađuje oksidacijskim pročišćavanjem u čelične ignote ili u kontinuirano lijevane žile i konačno valjanjem, kovanjem ili vučenjem oblikuje u finalne poluproizvode - šipke, cijevi, limove, trake [1].

Siva boja prijeloma sivog sirovog željeza dolazi od finih ljuskica grafita u strukturi. Ugljik se izlučuje u obliku grafita u uvjetima sporog skrućivanja i povišenog masenog udjela grafitizatora (Si). Za dobivanje sivih ljevova. Sivo sirovo željezo se pretaljuje u električnim pećima i zatim podešenog sastava izlijeva u kalupe čime se dobivaju sivi ljevovi s listićima ili kuglastim grafitom ili bijeli tvrdi ljev [1].

1.2. Pretaljivanje sirovog željeza

Sirovo željezo je tehnički neuporabivo zbog visoke krhkosti koja je posljedica visokog masenog udjela ugljika i fosfora. U procesu pretaljivanja žele se izgaranjem smanjiti maseni udjeli ugljika, fosfora i sumpora, a djelomice silicija i mangana. Njihovi se udjeli smanjuju na onu razinu koja odgovara sastavu čelika. Upuhivanjem zraka ili kisika u peć dolazi do izgaranja ugljika u CO i CO_2 , a ostali se elementi vežu u čvrste okside koji se većinom

skupljaju u šljaci i s njom odstranjuju. Elementi manjeg afiniteta prema kisiku od željeza npr. Sn, CO, Ni, Mo i Cu na taj se način ne mogu odstraniti. Ovaj postupak naziva se pročišćavanje ili rafinacija i provodi se u konverterima (peći krušnog oblika) ili pećima drugih oblika i izvora energije za pretaljivanje [1].

1.3. Dezoksidacija

Otklanjanje kisika tijekom proizvodnje čelika naziva se dezoksidacija. Tijekom proizvodnje čelik dolazi u doticaj s kisikom i dušikom i pri višim temperaturama može otopiti znatne količine plinova. Više od 0,03% kisika čini čelik osjetljivim na starenje, više od 0,07% kisika čini čelik osjetljivim na tzv. crveni lom, jer sumpor ne veže kisik u plinske mjehuriće SO_2 nego u tvrde uključke FeS. Prilikom valjanja pri 800 i 1000 °C nastupa lom po granicama zrna zbog loše oblikovljivosti FeS. Kisik se u taljevini veže sa željezom u FeO koji pretežno odlazi na površinu taljevine ili s aluminijem Al_2O_3 . Ugljik se spaja s kisikom u CO koji izaziva važan proces kuhanja taljevine i izlazi iz taljevine. Što je viši maseni udio ugljika, to će biti veća količina CO odnosno manji maseni udio preostalog kisika. Dakle, niskougljični čelici (<0,1%C) sadrže nakon pročišćavanja nedopustive masene udjele kisika [1].

1.4. Skrućivanje čelika

Nesmireni čelici skrućuju "nemirno" jer jako razvijanje plinova dovodi do "kuhanja" rastaljenog metala. Zbog toga se tijekom skrućivanja u kokili pojavljuju plinski mjehurići. S obzirom da plinski mjehurići kompenziraju smanjenje volumena ignota tijekom hlađenja nema pojava šupljina. Plinski mjehurići se zatvaraju tijekom daljnje obrade valjanjem kovanjem ili prešanjem, ali samo ako nisu oksidirali. Ako su oksidirali ostaju sitne napukline koje izazivaju koncentraciju naprezanja. U odnosu na smirene ili posebno smirene čelike, nesmireni čelici imaju sklonost starenju i višu prijelaznu temperaturu (viša sklonost krhkom lomu), a lošije su zavarljivosti. Veća je također sklonost razlikama u sastavu u ignotu. Dodaje se mangan koji veže sumpor i kisik u MnS i MnO koji nisu opasni obzirom na pojavu "crvenog loma" [1].

Smireni čelici dobivaju se tako da se u procesu dezoksidacije dodaje manja količina silicija i mangana i drugih elemenata koji vežu kisik i stvaraju okside koji se izdvajaju u trosku (šljaku). U smirenim čelicima nema plinskih mjehurića i nije izražena segregacija, ali se u

glavi ignota pojavljuje šupljina. Ovaj dio ignota treba odrezati prije daljnjeg valjanja. Nečistoće i preostali produkti dezoksidacije (SiO_2 , AlN ili Al_2O_3) raspodjeljeni su po bloku relativno jednoliko. Smireni čelici imaju homogenu mikrostrukturu, bolja mehanička svojstva i zavarljivost, prikladniji su za toplinsku obradu i manje su osjetljivi na snižene temperature [1].

Kod posebno smirenih čelika se osim mangana i silicija dodaje i silikokalcij (CaSi) kao i aluminij koji veže na sebe preostali kisik u Al_2O_3 i dušik u AlN . Rezultat je čelik s vrlo niskim masenim udjelom nečistoća, visoke žilavosti i niske osjetljivosti na krhki lom. Sitne čestice AlN povišuju čvrstoću i žilavost, a omogućuju postizanje sitnog zrna [1].

2. OPĆENITO O NELEGIRANIM UGLJIČNIM ČELICIMA

Sadržaj ugljika u čeliku je manji od 2 %, a iznad toga materijal prelazi u kategoriju lijevanog željeza. Ugljik u nelegiranih čelika povećava tvrdoću i čvrstoću, a smanjuje kovkost. Nelegirani ugljični čelici su takvi čelici koji osim ugljika i neizbježnih elemenata poteklih iz sirovina kao što su fosfor, sumpor, bakar i drugi, ne sadrže nikakve namjerne dodatke, osim onih prijeko potrebnih za tehnološki uspješno taljenje i bezprijekornu preradu čelika, a to su silicij, mangan i aluminij. Nelegirani konstrukcijski čelici primjenjuju se općenito u toplovaljanom, kovanom ili normaliziranom stanju, ali isto tako i u poboljšanom i cementiranom stanju. Nelegirani čelici razlikuju se međusobno uglavnom po visini sadržaja ugljika. Na taj se način mogu njihova mehanička svojstva (R_e , R_m , žilavost i tvrdoća), kao i najvažnija svojstva primjene (otpornost na trošenje, kovkost, zavarljivost, kao i prilagođavanje kaljenju i poboljšavanju) mijenjati u širokom luku [2]. Vrijednosti (R_e) ovise o dimenzijama (debljina), a tim su više što je viši sadržaj ugljika i viši udio perlita u mikrostrukтури. Viša se i čvrstoća postiže dodatkom mangana i silicija te ostalih elemenata (mangan ne smije prijeći 1,65 % jer povisuje prokaljivost). Što je veći omjer Mn/C to je veća žilavost [1].

Za meke konstrukcijske čelike koji se zavaruju, često se kao toplinsku obradu odabire žarenje za uklanjanje zaostalih naprezanja ili prema zahtjevu normalizacija. Zavarljivost im je tim bolja što je niži sadržaj ugljika i niža zakaljivost u čeliku. Zato čelici koji se zavaruju moraju imati manje od 0,25 % C i $C_{ekv} < 0,4$ [2].

2.1. Primjena ugljičnih nelegiranih čelika

Ugljični nelegirani čelici primjenjuju su za:

- građevinarstvo,
- brodogradnju i željeznice,
- kotlove i posude pod tlakom,
- karoserijske limove,
- cijevi, žice, zakovice,
- zavarene lance.

3. KOROZIJA I ZAŠTITA KONSTRUKCIJSKIH MATERIJALA

Korozija dolazi od latinske riječi *corrodare*, što znači nagristi. Tehnički pojam korozije odnosi se na metalne i nemetalne materijale, ali se u užem smislu primjenjuje samo na metale [3].

Korozija je spontano razaranje materijala pod djelovanjem okolnog medija – plina, kapljevine ili krutih agresivnih čestica zbog kemijskih ili elektrokemijskih procesa. Samo u iznimnim slučajevima korozija nije spontana nego teče premda u promatranom sustavu nema afiniteta. Tada koroziju pokreće iz vana nametnuta sila u obliku električnog napona (elektromotorne sile) koji daje struju, pri čemu se troši električni rad iz vanjskog izvora energije. Takvi su procesi nepoželjno otapanje anoda pri elektrolizi i korozija pod utjecajem lutajućih struja [1].

Korozija dakle, izaziva štetne promjene u tehničkim sustavima sastavljenima od konstrukcijskog materijala i medija. Zbog tehničke i gospodarske važnosti korozije velik se dio površinske zaštite odnosi na kočenje i sprečavanje tog procesa pa se naziva zaštitom od korozije. Osim toga, valja napomenuti da je površinska zaštita srodna finalizaciji proizvoda, tj. završnoj obradi kojom se mijenjaju svojstva površine u cilju zaštite, odnosno radi postizanja određenog estetskog dojma ili nekog učinka bitnog za funkciju proizvoda [3].

Kemijska korozija nastaje djelovanjem vrućeg i suhog zraka i plinova ili neelektrolita kao npr. benzin ili aceton na površinu čelika, čime dolazi do kemijskih reakcija, pretežno oksidacije. Primjer takvog tipa korozije je stvaranje željeznih poroznih oksida (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) pri povišenim temperaturama ($>500\text{ }^\circ\text{C}$) kod nelegiranih čelika [3].

Elektrokemijska korozija razvija se uz postojanje elektrolita (vodljive kapljevine ili vlažni plinovi) pri čemu se metal koji korodira ponaša kao anoda i u obliku iona ulazi u otopinu. Elektrokemijski proces nastupa kada postoji razlika elektropotencijala dvaju kratkospojenih galvanskih elemenata, npr. dva različita metala u elektrolitu, različiti mikrostrukturni konstituenti ili nehomogenosti u strukturi [3].

3.1. Pojavni oblici korozije

1. Opća (ravnomjerna) korozija
2. Selektivna korozija
3. Točkasta – jamičasta (pitting) korozija
4. Kontaktna korozija – bimetalna, galvanska korozija
5. Interkristalna korozija

6. Napetosna korozija

3.1.1. Opća (ravnomjerna) korozija

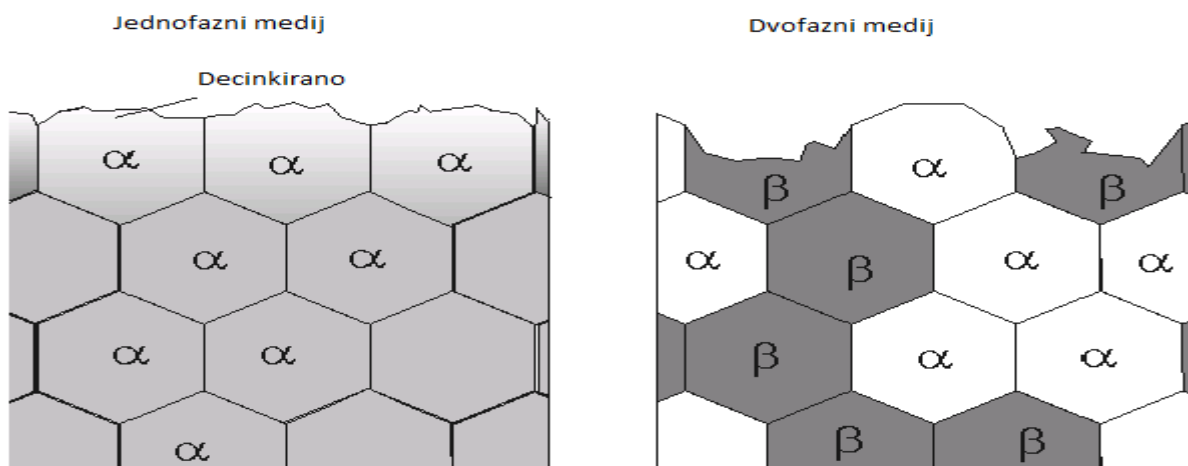
Opća korozija je najrašireniji i najčešći pojavni oblik korozije, ali i tehnički najčešće najmanje opasan, a nastupa tako da zahvaća cijelu površinu materijala, pri čemu je intenzivnost oštećenja svugdje jednaka ili pak lokalno različita, slika 1. Opću koroziju nelegiranih čelika uobičajeno nazivamo "hrđanje". Intenzivnost opće korozije mjeri se gubitkom dimenzija u mm/godini ili gubitkom mase $\text{g/m}^2\text{h}$ [1].



Sl.1. Pojava opće korozije – nelegirani konstrukcijski čelik - zaštitna ograda [15]

3.1.2. Selektivna korozija

Selektivna korozija pojavljuje se mjestimično na površini i širi se prema unutrašnjosti presjeka dijela ili što može biti još neugodnije budući da se ne vidi da započinje negdje u unutrašnjosti dijela materijala. Selektivna korozija napada različitom brzinom komponente, odnosno faze, višekomponentnih ili višefaznih materijala [1].



Sl.2. Selektivna korozija u jednofaznom i dvofaznom mediju [8].



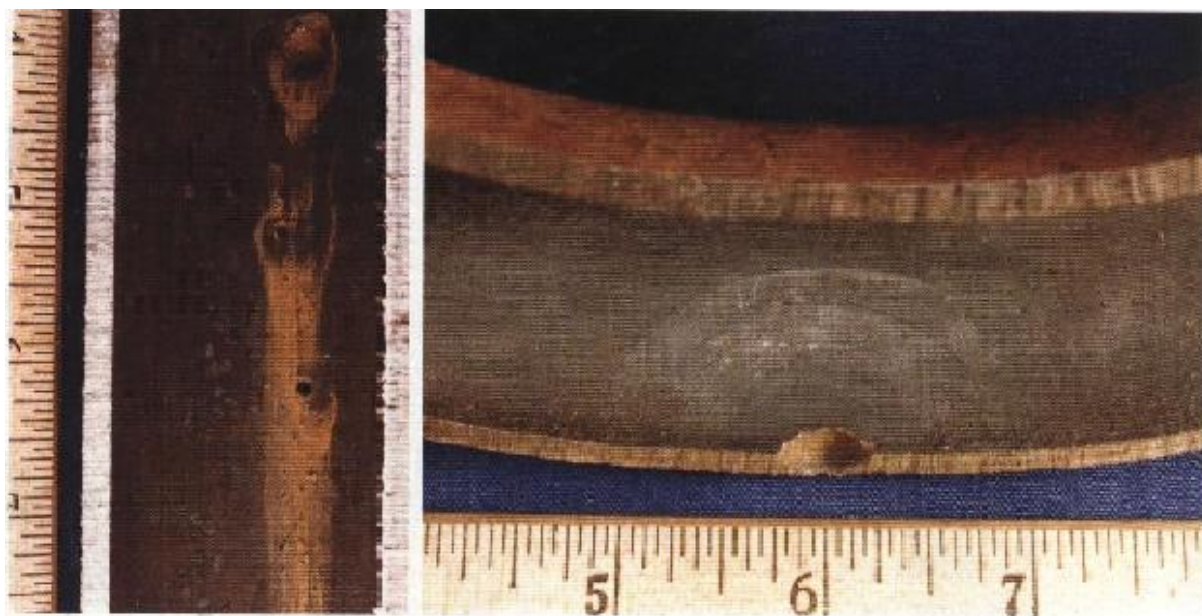
Sl.3. Selektivna korozija – pripoj zavarenog spoja od Cr-Ni čelika s neprimjereno visokim udjelom delta ferita na zavaru [15].

3.1.3. Rupičasta – jamičasta (pitting) korozija

Nastupa na brojnim nepredvidivim lokalitetima, a ne po cijeloj površini. Očituje se malim jamicama koje s vremenom prerastaju u rupice. Uzrok jamičastoj koroziji je u lokalnim nehomogenostima u strukturi ili kemijskom sastavu materijala. Uz postojanje elektrolita (vodene otopine, vlažni plinovi i sl.) pri tome dolazi do pokretanja autokatalitičkog mehanizma oštećenja i nastajanja lokalnih korozijskih članaka s izrazitim razlikama potencijala. Odnosenje materijala je uvijek sa onog dijela koji se ponaša kao anoda [1].



Sl.4. Rupičasta korozija – ozbiljan rupičasti napad po cijeloj površini dijela od legiranog čelika [16].



Sl.5. Rupičasta korozija – lijevi dio slike prikazuje inducirano gravitacijsko isušivanje prikazano vertikalno, dok desni dio slike prikazuje horizontalno polegnutu U – cijev na kojoj je nastala eliptična rupičasta korozija izazvana vodom [16].

3.1.4. Kontaktna korozija – bimetalna, galvanska korozija

Ako se u agresivnom mediju (elektrolitu) nalaze u dodiru dva metala različitih potencijala, doći će do stvaranja galvanskog članka, pri čemu će više korodirati onaj element koji se ponaša kao anoda tj. koji je u tom članku neplemenitiji. Kontaktna korozija uzrokovana je razlikom elektropotencijala dva metala, a njena brzina ovisi o vrsti materijala i vodljivosti medija. Tako npr. u normalnim uvjetima vlažne atmosfere u spoju bakra ili nikla i čelika, korodirati će čelik, a u spoju s cinkom korodirati će cink. A u oksidirajućoj otopini koja djeluje pasivirajuće, u spoju korozijski postojanog čelika i bakra korodirati će bakar [1].



Sl.6. Pojava kontaktne korozije na spojnom dijelu [15].



Sl.7. Kontaktna galvanska korozija – galvanska korozija u cijevi sa deformacijom kod nelegiranog čelika [16].

3.1.5. Interkristalna korozija

Interkristalna (intergranularna) korozija koja napreduje uzduž granica zrna (kristalita) u unutrašnjost materijala, a na površini je često nevidljiva. Ovom tipu korozije podložni su austenitni Cr-Ni i feritni Cr-čelici, koje inače smatramo korozijski postojanim, dok martenzitni čelici nisu podložni ovoj vrsti korozije. Pojava interkristalne korozije vidljiva na granicama zrna što se vidi iz slike 7 [1].



Sl.8. Pojava interkristalne korozije po granicama zrna legiranog CrNi čelika [8].



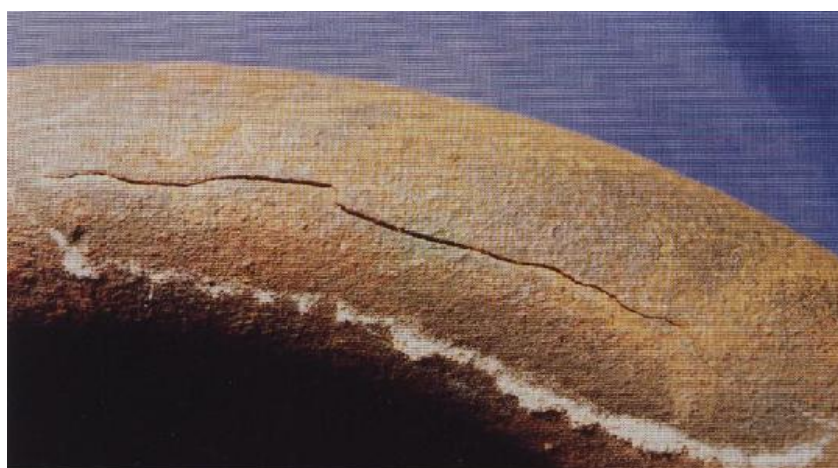
Sl. 9. Interkristalna korozija – oštećenje nelegiranog konstrukcijskog čelika [21].

3.1.6. Napetosna korozija

Napetosna korozija nastupa kada je dio istovremeno izložen djelovanju agresivnog medija i vlačnog naprezanja. Ovaj tip korozije nastupit će najčešće na hladno deformiranim lokalitetima, kao što su npr. hladno deformirana koljena cjevovoda jer tamo zaostaju napetosti odnosno naprezanja. Nastaje i u okolini zavarenih spojeva gdje su povišena zaostala naprezanja. Napukline se šire okomito na smjer vlačnog opterećenja, a šire se transkristalno ili intrakristalno, a ne po granicama zrna. I ovom tipu korozije podložni su nehrđajući austenitni i martenzitni čelici dok feritni nisu. Najopasniji oblik ove korozije je sulfidna korozija koja može nastupiti ako je vlačno napregnut dio u dodiru sa sumporovodikom [1].



Sl.10. Prikaz pojave napetosne korozije – transkristalni napad legiranog CrNi čelika [15].

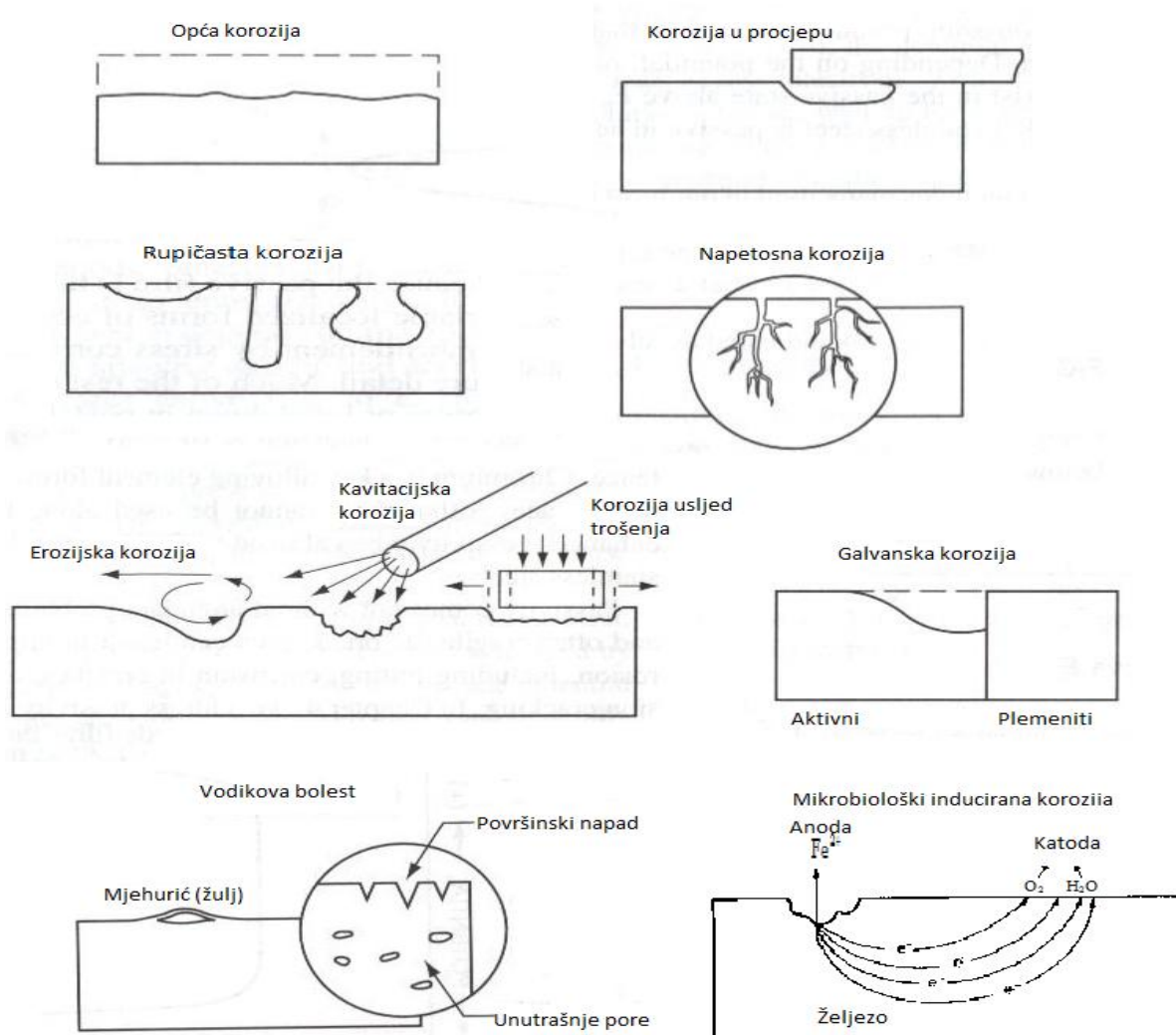


Sl. 11. Interkristalna korozija (nastanak pukotine usljed naprezanja) – slika prikazuje interkristalne pukotine na napregnutom dijelu cijevi koja je savijena na kut od 90° kod nelegiranog čelika [16].

3.2. Karakteristične korozijske pojave na nelegiranim čelicima

Pojavni oblici korozije na nelegiranim čelicima:

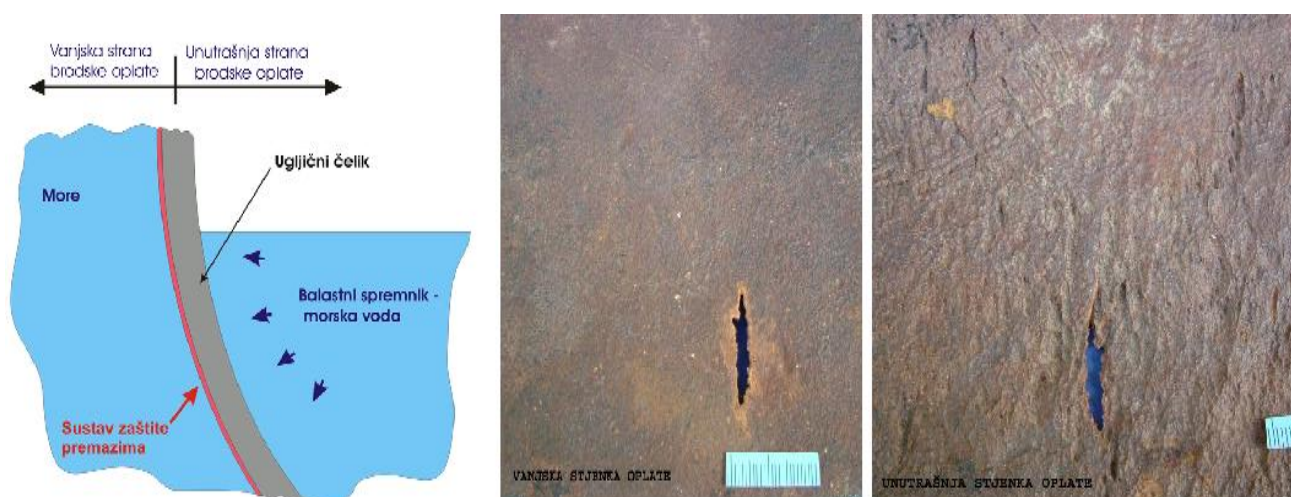
1. Opća korozija
2. Korozija u procjepu
3. Rupičasta korozija
4. Napetosna korozija
5. Erozijska korozija
6. Galvanska korozija
7. Mikrobiološki inducirana korozija
8. Vodikova bolest
9. Korozija u betonu



Sl. 12. Pregled korozijskih oblika [17].

3.2.1. Opća korozija

Opća korozija karakterizirana je ravnomjernim smanjenjem debljine metala, bez značajnijeg lokaliziranog napada. Tijekom odvijanja ovog oblika korozije dolazi do zamjene anodnih i katodnih mjesta, usljed čega je razaranje metala približno jednako po cijeloj površini metala. Opća korozija na konstrukciji broda vidljiva je iz slike 13. Brzina odvijanja ovog oblika korozije se predstavlja dubinom prodiranja procesa korozije u metal u određenom vremenskom periodu i najčešće se izražava u mm/god, ili u mm/dm² dan. Ovaj oblik korozije je znatno manje opasan od drugih oblika korozije zbog toga što omogućava lako predviđanje nastanka korozije i vijeka trajanja konstrukcije. U slučaju zavarenih spojeva prisutstvo ovog oblika korozije se sprječava uobičajenim postupcima zaštite, kao što su nanošenje organskih ili neorganskih zaštitnih prevlaka, primjena inhibitora itd. Mnogo opasniji su lokalni oblici korozije kojima podliježu metali otporni na opću koroziju, kao što su nehrđajući čelici i legure obojenih metala [10].



S1. 13. Pojava opće korozije kod brodske konstrukcije [8].

Metode zaštite od opće korozije

- Koristiti deblje i kvalitetnije materijale,
- Koristiti boje, lakove ili metalne premaze kao što su: pozlaćivanje, pocinčavanje ili eloksiranje,
- Korištenje inhibitora ili promjena okoliša
- Katodna zaštita (žrtvenon anodom) ili anodna zaštita [20].

3.2.2. Korozija u procijepu

Ovaj oblik korozije nastaje u područjima dodira dva dijela od istog konstrukcijskog materijala ili metala i nemetala. Korozija u procjepu je srodna rupičastoj koroziji, samo što umjesto rupica ima procjepe. Između dva konstrukcijska elementa (procjepa) nastaje razlika u koncentraciji elektrolita (najčešće kisika u elektrolitu) [11]. Korozija metala je obično veća na malim zaštićenim mjestima u procjepu gdje se dva metala spajaju. Drugi materijal može biti dio (prirubnice, spona, matice itd.) istog ili različitog metala, nakupine pijeska, brtve i sl. Naziv za metal – metal procjepe se obično naziva korozija u procjepu. Nakupinske ili brtvene korozije su termini koji se ponekad koriste kada nemetalni materijali stvore procjep na površini metala. Ako je procjep stvoren na dvama različitim metalima ili ako je talog provodljiv (npr. magnetit ili grafit), procjepna korozija može biti pojačana galvanskim efektima. Korozija u procjepu može biti uzrokovana i atmosferskim uvjetima, npr. zadržavanje vode, dok se ostatak površine iscjedi i osuši [17].



Sl. 14. Korozija u procjepu – ispod izolacije na cijevi nelegiranog čelika [16].

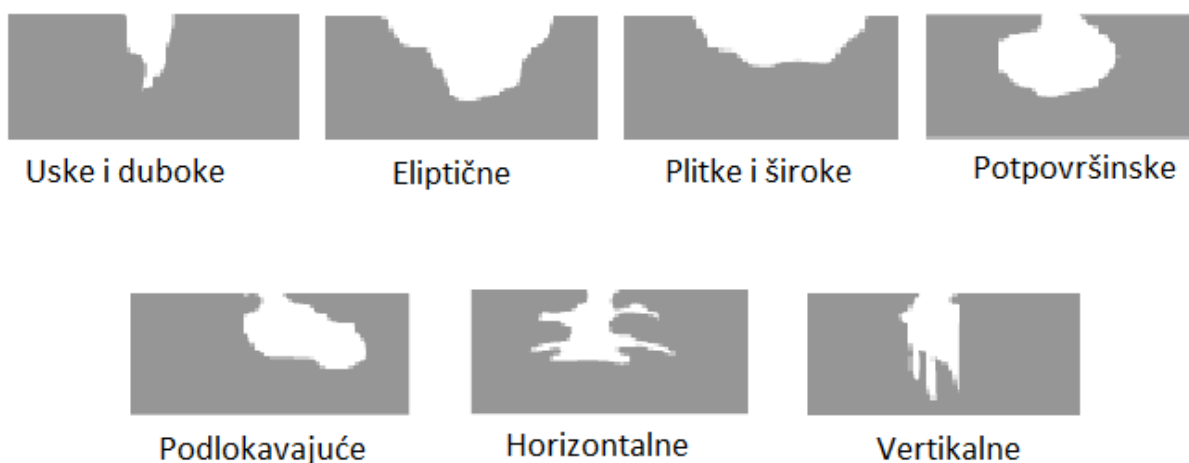


Sl. 15. Korozija u procjepu – na otvorenom dijelu kotla kod nelegiranog čelika [16].

3.2.3. Rupičasta korozija

Rupičasta ili pitting korozija je korozija kod koje nastaju rupičasta oštećenja tj. šupljine koje se protežu od površine u metal. Rupičasta korozija uzrokovana je kada postoji velika katodna i mala anodna površina, zbog čega je jačina napada anode velika. Razlike u potencijalu mogu biti uzrokovane mehaničkom korozijom, tankom prevlakom oksida, kiselim džepovima vode, korozijom zbog soli, rupica ili pukotina, ulja, plinova i djelomične uronjenosti metala. To je vrlo opasan oblik korozije, čija se brzina općenito povećava sa rastom temperature.

Ocjena stanja površine se provodi proučavanjem gustoće rupica, veličine rupica i dubine rupica. Rupice koje nastaju na površini obično su skrivene slojem korozijskih produkata koji ne štite metal podloge od korozije. Zato rupičasta korozija obično ostaje neotkrivena sve dok ne dođe do perforacije stjenke. Rupičasta korozija nehrđajućih legura koje sadrže različite udjele željeza, kroma, nikla i molibdena je od najvećeg praktičnog interesa. Većina korozijskih oštećenja nehrđajućeg čelika nastaje u neutralnim do kiselim otopinama koje sadrže kloridne ione ili ione koji sadrže klor. Takvi su uvjeti od najveće važnosti moru i procesnoj industriji. Na željezu i aluminiju dolazi do rupičaste korozije u alkalnim otopinama, slično kao i kod nehrđajućeg čelika, ali u manje agresivnim uvjetima [15].



Sl. 16. Oblik rupica kod rupičaste korozije [15].



Sl. 17. Rupičasta korozija – korozijski napad na zavar zaglavlja cijevi od nelegiranog čelika [16].

3.2.4. Napetosna korozija

Napetosna korozija je posebno opasan oblik korozije zbog katastrofalnih posljedica koje mogu nastati i kod manjih naprezanja bez ikakvih upozorenja. Okolišni uvjeti koji uzrokuju napetosnu koroziju mogu biti toliko blagi da ne mora biti nikakvih vidljivih naznaka koroziji. Dakle, napetosna korozija se definira kao okolišno uzrokovano podkritično nastajanje korozije pod utjecajem statičkog i dinamičkog vlačnog naprezanja.

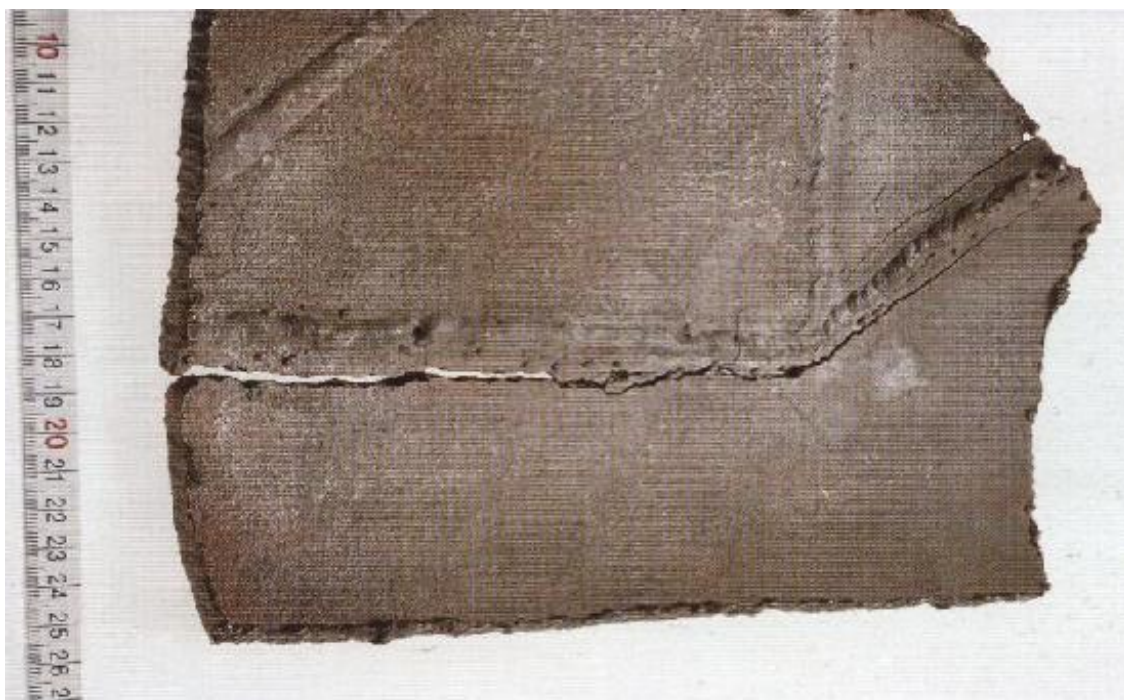
Dva osnovna mikrostruktura tipa čelika koja su uključena, su:

- Čelici sa feritno – perlitnom mikrostrukturuom sa otpornosti na popuštanje većom od oko 620 Mpa (90 ksi),
- Čelici sa martenzitnom mikrostrukturuom.

Ponekad treba spomenuti da su kod nelegiranih i niskolegiranih čelika prisutna dva mehanizma:

- Anodni,
- Katodni.

Njih razlikujemo po elektrokemijskom potencijalu, nižim pH vrijednostima i utjecaju temperature na SCC. Kada SCC nastaje pod utjecajem negativnog potencijala, nižih pH vrijednosti i nižih temperatura smatra se da natupa vodikova krhkost. Obrnuto tome smatra se da djeluje aktivna putanja mehanizma. Kako god, smatra se da je SCC i u anodnim i u katodnim uvjetima u biti isti proces. Napetosna korozija nelegiranih i niskolegiraanih čelika je značajan problem u raznim granama industrije poput termoenergetskih postrojenja, kemijskih (uključujući i nuklearne), cjevovoda, kemijskih obrada, proizvodnje papira itd. [18].



Sl. 18. Napetosna korozija – pojava pucanja usljed toplinski pogođenih zona pokraj zavora nelegiranog čelika [16].



Sl. 19. Napetosna korozija – Rupičasta i napetosna korozijska pukotina. Transkristalne pukotine započele su kao sitne rupice, a zatim su se proširile interkristalno kod nelegiranog čelika [16].

Najbolji primjer za nelegirane čelike je kaustična napetosna korozija koja se često naziva i kaustična krhkost koja je oblik interkristalne napetosne korozije (gdje pukotina putuje po granicama kristalnog zrna). Nastaje u čelicima mehanički vlačno napregnutima koji su u kontaktu sa vrućim koncentriranim lužnatim otopinama.

Nastanak napetosne korozije

Najbolji primjer ove korozije je kaustična krhkost koja se obično javlja u kotlovima termoenergetskih postrojenja i to u područjima gdje lokalno dolazi do značajnog lokalnog isparivanja koje uzrokuje visoku koncentraciju lužnate kotlovske vode. U slučaju da je para zagađena sa lužnatom kotlovskom vodom, također se može pojaviti kaustična napetosna korozija. Slučajno pucanje usljed kaustične napetosne korozije može se pojaviti i kod nehrđajućih čelika i niklovih legura.

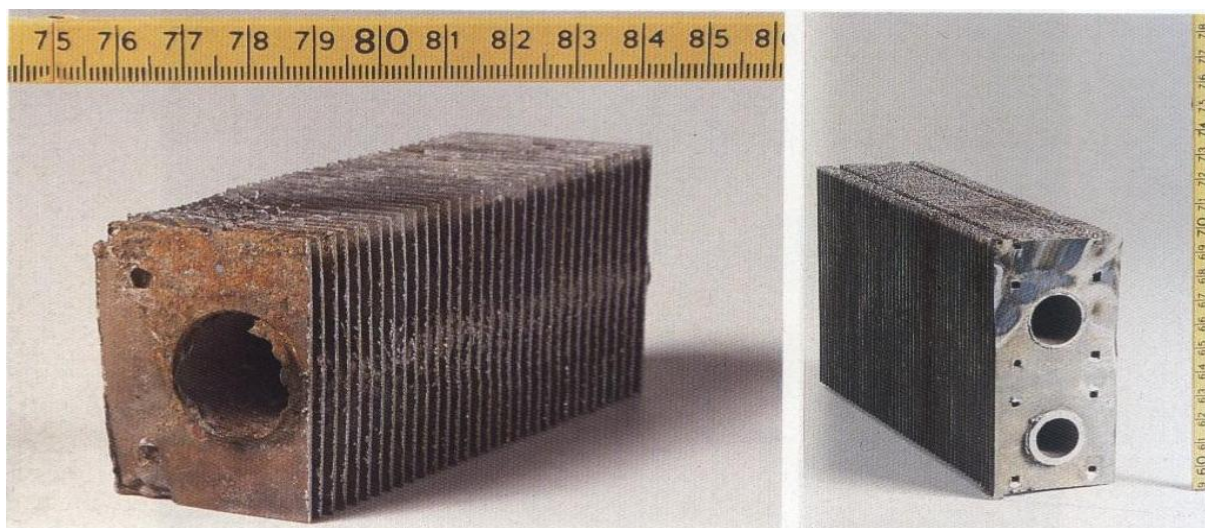
Sprječavanje napetosne korozije nelegiranih čelika

Sprječavanje se svodi na sljedeće mjere:

- Sprječavanje ili smanjivanje vlačnih naprezanja,
- Sprječavanje kaustičnog onečišćenja,
- Sprječavanje procjepa u strukturama gdje se može pojaviti visoka kaustična koncentracija usljed isparivanja,
- Sprječavanje porasta temperature iznad 40°C [16].

3.2.5. Erozijska korozija

Erozijska korozija nastaje kada je metal izložen mehaničkoj abraziji i istovremeno korozivnoj okolišnoj atmosferi. Tekućine i plinovi koji teku velikom brzinom kroz cijevi, mogu također uzrokovati ovu vrstu korozije nazvanu erozijska korozija [17]. Pri tom se stvaraju vrtlozi u cijevima i tako nastaje korozija. Isti takav mirujući ili sporotekući fluid (tekućina ili plin) rezultirati će niskom ili umjerenom pojavom korozije, ali brzo kretanje fluida koji uzrokuje koroziju fizički erodira i uklanja zaštitni sloj metala, te otkriva metal uzrokujući oštećenja. Pijesak ili talog koji se nakuplja pojačava eroziju i ubrzava koroziju [18]. Mehanički udarci također uzrokuju eroziju i oštećuju ili troše zaštitni sloj metala [17]. Metali niske čvrstoće kojima korozijska zaštita ovisi o površinskom sloju najpodložniji su erozijskoj koroziji. Napad obično slijedi pravac fluida i turbulencije oko površinskih nepravilnosti. Legirajući elementi kao što su aluminij i nikal koji stvaraju čvršće, te bolje prijanjajuće slojeve jačaju otpornost prema erozijskoj koroziji. Erozijska korozija je učestali problem u čeličnim cijevima u kojima teče para koja sadrži kondenzirane kapljice vode [18]. Također je erozijska korozija često posljedica lošeg projektiranja konstrukcije. U cijevima korozija može biti uzrokovana neujednačenim zavarom i umetnutim zavarenim cijevima koje su izbočene i uzrokuju smetnje protoku vode. S vremenom to dovodi do podkopavanja materijala. Napad često izgleda u obliku potkove.



Sl. 20. Erozijska korozija – Napad na cijevi; ujednačeni napad na materijal po cijeloj površini na prvih 20 cm kod nelegiranog čelika [16].

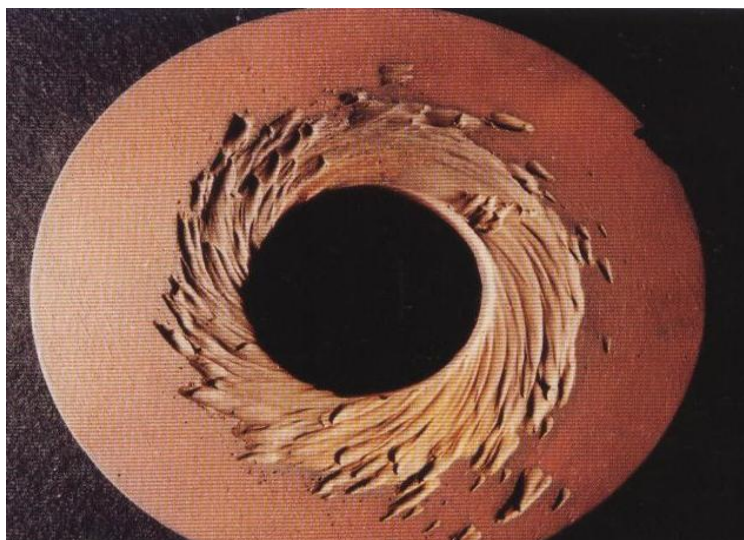
Dvije posebne vrste erozijske korozije su :

- **Kavitacijska korozija** je poseban oblik erozijske korozije. Nastaje tamo gdje je brzina fluida toliko velika da je povećanje tlaka dovoljno za stvaranje vodenih mjehurića koji tada implodiraju (kolabiraju) na površini. Te implozije stvaraju golemi porast tlaka koji oštećuje zaštitni sloj i čak izbacuje čestice samog metala. Kavitacija nastaje na lopaticama turbina, impelerima pumpi, propelerima brodova, cijevima gdje dolazi do naglih promjena tlaka. Iako velikim dijelom mehanički, tako i kemijski i elektrokemijski procesi doprinose povećanju otpornosti metala koroziji tako doprinose i u kontroliranju sastava otopine.



Sl. 21. Erozijska korozija – kavitacija (napad s oštrim rubovima koncentriran na gornjem dijelu cijevi) nelegiranog čelika [16].

- **Trošenje** je drugi oblik erozijske korozije, ali u plinovitoj fazi. Oštećenja nastaju zbog stalnih malih pomaka, a često zbog vibracija između korodirajućag i drugog metala u kontaktu. To kretanje vrši abraziju površinskog sloja oksida metala, ponovno otkrivajući metal čime dolazi do još brže oksidacije. Efekt je pojačan zbog prijašnje oksidacije koji služi kao dodatni abraziv među površinama u dodiru. Fini crveni sloj oksida tada je vidljiv na čeliku [17].



Sl. 22. Erozijska korozija – trošenje (prikazuje glatke spiralne utore nastale strujanjem fluida po uzorku) nelegiranog čelika [16].

Sprječavanje erozijske korozije

Ima mnogo čimbenika koji doprinose erozijskoj koroziji, pa tako i mnogo načina za kontroliranje tog problema. Devet načina za sprječavanje nastanka ove korozije opisano je ispod [16]:

1. **Smanjiti turbulencije** – erozijska korozija je direktno vezana sa brzinom i turbulencijama pa je redukcija istih onda prvi izbor. U mnogim slučajevima to podrazumjeva modifikaciju u projektnom rješenju kao što su:
 - Povećati promjere i radijuse zakreta,
 - Spriječiti nagle izmjene toka fluida i osigurati efektivnu protočnost u cijevima i opremi,
 - Smanjiti ili ukloniti prepreke protoku fluida,
 - Poboljšati raspodjelu (npr. staviti pregrade u otvore za izmjenu topline),
 - Upotrijebiti ravne aerodinamične ili hidrodinamične površine i izbjegavati grube površine.
2. **Koristiti otpornije materijale** – sljedeći materijali poredani su po otpornosti prema erozijskoj koroziji: bakar, mesing, aluminijski mesing, ugljični čelik, krom čelik, nehrđajući čelik i titan.
3. **Smanjiti količinu zraka i krutih čestica u tekućinama** – to se može postići korištenjem automatskih deaeratora i filtera. Koristeći odvode i separatore pare i vode možemo kontrolirati količinu kapljevine u struji pare.

4. **Spriječiti zagađenje (onečišćenje)** – male brzine tekućine omogućavaju taloženje nečistoća. Ta opasnost prijeti kada sustav miruje. Zato sustave treba čistiti redovito.
5. **Koristiti zaštitne materijale na kritičnim mjestima** – koristiti debelostjene materijale na osjetljivim mjestima ili koristiti izmjenjive potrošne ploče. Koristiti umetke od materijala otpornih prema eroziji i prsten od nehrđajućeg čelika ili keramike.
6. **Smanjiti korozivnost medija** – ako se korozija može spriječiti neće se pojaviti erozijska korozija. Možemo poduzeti sljedeće mjere:
 - Smanjiti ili ukloniti korodirajuće ione (npr. Cl^-) ili otopljene plinove (npr. O_2 , CO_2 , H_2S),
 - Sniziti temperaturu,
 - Promjeniti pH vrijednost.
7. **Dozirati korozijske inhibitore** – npr. dodavanje ferosulfata zaštićuje bakrene legure protiv erozijske korozije u morskoj vodi, no treba voditi računa da su te mjere nerijetko skupe i ponekad štetne za okoliš.
8. **Koristiti erozijski otporne premaze i obloge** – prednost ove mjere je da uklanja potrebu za skupim legurama.
9. **Koristiti katodnu zaštitu** – ova metoda je ograničena za internu upotrebu na cijevima i može se zaštititi samo 100 – 150 mm na početku cijevi [16].

3.2.6. Galvanska korozija

Prije otprilike 200 godina Luigi Galvani i Alessandro Volta su otkrili fenomen poznat pod nazivom galvanska korozija, također poznata pod nazivom kontaktna ili bimetalna korozija. Tamo gdje postoji električni kontakt između različitih metala koji su još i u kontaktu sa okolišem elektrolitskih svojstava, manje plemeniti metal (anoda) će korodirati odnosno biti napadnut korozijom. Drugi plemenitiji metal (katoda) će time biti zaštićena. Po tom principu se vrši i katodna zaštita žrtvenom anodom. U praksi kada se biraju materijali za konstrukcijske svrhe, često se ignoriraju pravila biranja materijala u svrhu uparivanja onih kojima bi se provodila katodna zaštita, pa je galvanska korozija česta pojava [16].



Sl. 23. Galvanska korozija nelegiranih ugljičnih čelika – slika prikazuje žljebasti napad na neizolirani dio cijevi, dok desni dio slike prikazuje [16].

Galvanska korozija može nastati ako su zadovoljeni sljedeći uvjeti [16]:

- Elektrolit je u kontaktu s oba metala. Elektrolit ne mora uvijek biti agresivan prema tim metalima. Elektrolit može biti voda u koju su uronjeni, ali i kondenzacijski film ili vlažna zemlja, sol ili korozijski produkti.
- Postoji električna veza između dva metala. Obično to ne mora značiti da postoji direktna fizička veza između ta dva metala. To nije potrebno dokle god struja nekako prelazi s jednog metala na drugi. Sam spoj ne mora nužno biti u elektrolitu.
- Postoji dovoljna razlika potencijala između dva metala, pa se javlja galvanska struja.
- Svojstvo katodnih reakcija će se odvijati na plemenitijem od dva metala. U većini praktičnih situacija može utjecati na potrošnju otopljenog kisika.

Čimbenici koji utječu na bzinu galvanske korozije: [16]

Korozijsko ponašanje bimetalnog para uvelike određuje korozijski potencijal svakog metala u elektrolitu pojedinačno. Na temelju toga, sastavljena galvanska veza od metala ili legura

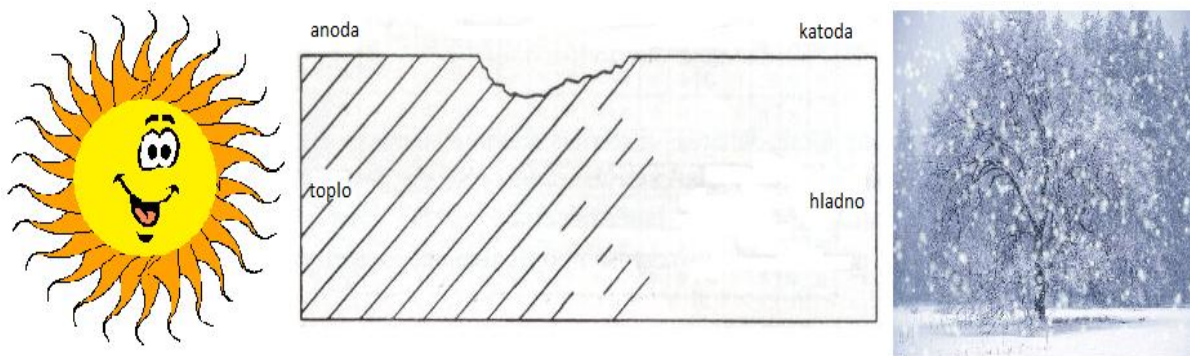
razvrstavat će se od plemenitijeg prema manje plemenitim metalima u određenom okolišu (npr. morska voda). Svejedno ova galvanska veza zahtijeva oprez.

Razlika potencijala ni na koji način ne utječe na brzinu galvanske korozije zato što ona uvelike ovisi o mnogim drugim faktorima, kao što su: [16]

- **Polarizacijski učinak** - pod polarizacijskim učinkom podrazumjevamo svaki fenomen koji usporava ili potpuno blokira prijelaz metalnih iona sa anode ili prijelaz metalnih iona elektrona sa katode. Primjer je decinkacija.
- **Sastav elektrolita** - uvelike utječe na brzinu galvanske korozije. Visoka provodljivost potiče bržu galvansku koroziju dok niska pH vrijednost utječe na pojavu vodika na katodi. U čistoj (destiliranoj ili demineraliziranoj) vodi, bimetalna korozija je rijedak slučaj. Također veličina zahvaćenog područja ovisi o provodljivosti korozije. U blizini doticaja dva metala, efekt galvanske korozije je najjači. Sve što se više udaljavamo od tog mjesta on slabi. U otopinama sa niskom provodljivosti korozija ostaje ograničena na oštri procjep na mjestu doticaja dva metala.
- **Brzina strujanja fluida** - u galvanskoj koroziji, katodna reakcija se obično sastoji od reakcija otopljenog kisika. Kao kod korozije jednog metala, kontaktna korozija je djelomično ovisna o brzini kojom kisik dolazi do metalne površine sa glavnine elektrolita. Ta difuzija ili raspšivanje (pa tako i korozija) ubrzana je ako je veća brzina protoka, koja uzrokuje povećani dovod kisika sa elektrolita.
- **Površinski omjer** - na temelju činjenice da su i katodna i anodna struja jednake, gustoća struje na anodi biti će obrnuto proporcionalna površinskom omjeru katode. Stoga će vrlo mala anoda korodirati puno brže od njoj srodne puno veće katode. Taj površinski omjer je vrlo važan kada je električna vodljivost veoma visoka. Samo ako se stopa katodne reakcije određuje za brzinu katodne korozije, npr. zbog ograničenog kisika koji ju izaziva, ovaj se efekt neće primjeniti. Nepovoljni površinski omjeri su prisutni kod spojnih elemenata i spojnica, kao što su lemljeni i zavareni šavovi ili zakovice. Stoga oni uvijek moraju imati isti ili viši polaritet od osnovnog metala. Ponekad je važno ne precijeniti to, usprkos povoljnom omjeru površine je velika razlika potencijala između dvaju metala u kombinaciji i s visokom vodljivošću (npr. morske vode) može doći do izrazite bimetalne korozije u roku jedne godine.

Oblici galvanske korozije – prema uzroku galvanske korozije može se podijeliti na [16]:

- **Kontaktna korozija** - najpoznatija je kontaktna korozija koja nastaje kada su dva metala u kontaktu.
- **Taložna korozija** – manje poznata, ali ne i manje opasna. Galvanska korozija je uzrokovana katodnim zagađenjem anode gdje se taloženje plemenitijih metala ili metalnih oksida na anodnom metalu vodi ka lokalnom nastanku galvanskih ćelija. Ovaj napad korozije je poznat kao taložna galvanska korozija. Kao rezultat reakcije (ioni neplemenitijeg metala zamjenjuju ione plemenitijeg metala iz otopine), a razgrađeni produkti korozije talože se na neplemenitijem metalu u istoj otopini. Na ta se način na površini stvaraju lokalne i intenzivne ćelije bimetalne korozije. Ovaj fenomen se često proučava u kružnim vodenim sistemima uz bakar i druge metale kao što su čelik, pocinčani čelik i aluminij. Iako su različiti metali električno odvojeni sa izolacijskim prirubnicama, galvanska korozija se ne može izbjeći. Ioni bakra se talože na ionizirani čelik i uzrokuju intenzivne lokalne rupice. Korištenje aluminija i čelika u istom sustavu dovodi do sličnih problema. Ostali oblici taložne korozije su rupičasti napad na bakar od strane ugljikovih čestica ili taloženje čestica željezne hrđe.
- **Promjena potencijala** - na temperaturama iznad 60°C potencijal pocinčanog čelika se može promijeniti tako da cink postaje plemenitiji od nelegiranog čelika i čelik ulazi u intenzivnu anodnu otopinu u porama sloja sa cinkom. Osim temperature pojava ovog problema ovisi i o sastavu vode. Promjena potencijala je podpomognuta od strane kisika, karbonata, silikata i kalcija.
- **Termogalvanska korozija** – kada se metal izloži nejednolikom zagrijavanju to ima sličan učinak kao i galvanska korozija. Metal je različito polariziran i formiraju se anodna i katodna područja, s time da korozija napada toplije područje.



Sl. 24. Termodinamički podpomognuta galvanska korozija (skica) [16].

Sprječavanje galvanske korozije

O sprječavanju galvanske korozije se prvenstveno treba voditi računa, dok je izrada konstrukcije još u projektantskoj fazi.

Ovisno o uvjetima, sljedeće mjere u sprječavanju galvanske korozije mogu biti primjenjene [16]:

- Ako je moguće izbjegavati bimetalne veze različitih metala koje dovode do razlike elektropotencijala ili izabirati kombinacije metala sa što bližim potencijalom.
- Onemogućiti bimetalne veze sa potpunom dielektričnom izolacijom (izolacijske prirubnice, rukavci i brtve napravljene od nepropusne gume i plastike). Ako je to nepraktično treba primijeniti pravilo omjera površina i pobrinuti se da je anodna površina puno veća od katodne.
- Ako je praktično koristiti zamjenjive anodne dijelove ili ih učiniti debljima. Lemljene ili zavarene veze se više preferiraju nego navojne veze u anodnim dijelovima.
- Primjenjivati primjerene materijale za zavarivanje i lemljenje (plemenitije metale nego oni koji se spajaju).
- Izmijeniti relativne pozicije različitih metala ili izmijeniti smjer toka kako bi se spriječilo katodno onečišćenje kod anodne površine (kod kružno cirkulirajućih sistema to nije primjenjivo).

U fazi održavanja također možemo primijeniti sljedeće mjere [16]:

- Ako je moguće, spriječiti aeraciju elektrolita.
- Dozirati korozijske inhibitore.
- Primjenjivati katodnu zaštitu anodnog metala koristeći žrtvenu anodu ili inertne anode s vanjskim izvorom struje. U slučaju kružnocirkulirajućih ili recirkulirajućih vodenih sistema inertna anoda se preferira pred žrtvenom anodom, kako bi se spriječilo nakupljanje taloga i nečistoća u sistemu.
- Nanositi zaštitni sloj na katodi ili na oba pola. Ne nanositi zaštitni sloj samo na anodu jer ako ne nanese zaštitni sloj i na katodu postoji veća mogućnost jače lokalne galvanske korozije (pitting) kroz pore i defekte u zaštitnom sluju. Također je moguće primijeniti metalni zaštitni sloj od istog metala od kojeg je anoda na katodnu površinu; npr. aluminijski sloj na čelik koji je u kontaktu s aluminijem. Premaz samo anode je moguć samo u kombinaciji sa katodnom zaštitom.

- Izbjegavati lokalne razlike u temperaturi uzrokovane nejednakim grijanjem ili hlađenjem. Izbjegavati nastanak hladnih ili vrućih mjesta zbog diskontinuiteta u izolaciji ili zaštitnom sloju.

3.2.7. Mikrobiološki poticana korozija

Mikrobiološka korozija je jedna od najčešćih oblika korozije u vodenim sustavima, posebno u vodenom hlađenim sustavima. U isto vrijeme to je jedan od najsloženijih i najmanje poznatih procesa. Osim vodenih sustava, ova korozija se također pojavljuje i na drugim mjestima kao npr. na dnu spremnika ulja. U vodenoj fazi koja je tamo prisutna, anaerobna bakterije se mogu razviti hraneći se uljem ili benzinom. Često se mikrobiološka korozija krivo interpretira i smatra se da je uzrok neki drugi. U tom slučaju poduzimaju se neodgovarajuće mjere, pa se ne postiže željeni rezultat. Mikrobiološki poticana korozija može biti uzrokovana velikim brojem različitih bakterija i obično vodi brzom rupičastom korozijskom napadu. Može se pojaviti kod ugljičnog čelika, lijevanog željeza, bakra i bakarnih legura, nehrđajućeg čelika, nikla i nekih niklovi legura, aluminija i betona [16].



Sl. 25. Mikrobiološki poticana korozija – cijev uljed korozijskog napada nelegiranog ugljičnog čelika [16].

Korozijski fenomen

Razlikujemo tri korozijska procesa [16]:

1. **Katodna depolarizacija** – bakterije absorbiraju vodik koji nastaje na katodi u svoj metabolizam, potičući time koroziju.
2. **Napad produktima metabolizma bakterije** – metabolizam bakterija proizvodi agresivne supstance, npr. sulfide, sulfidnu kiselinu, nitritnu kiselinu ili organske kiseline koje napadaju metal ili beton.
3. **Stvaranje elektrokemijskih korozijskih članaka** – elektrokemijski procesi stvaraju podpovršinske taloge zbog različitosti u prozračnosti, koncentraciji soli, pH vrijednosti itd.

Osim ova tri oblika izravne korozije metala, moramo spomenuti i druga dva efekta koja uzrokuje opću koroziju pod utjecajem bakterija:

- Razgradnja korozijskih inhibitora (nitrita, amina) oksidacijom,
- Propadanje zaštitnih prevlaka usljed metabolizma bakterija.



Sl. 26. Mikrobiološki poticana korozija – Teško mikrobiološko oštećenje na unutrašnjosti cijevi. Oštećenje je protkano malim jamicama [16].



Sl. 27. Mikrobiološki poticana korozija – usljed nagrizanja vode sa visokim udjelom sulfata, fosfata, organskih tvari i amonijaka [16].

Sljedeći faktori utječu na stupanj agresivnosti bakterija: temperatura, organski ugljik i stupanj koncentracije dušika, brzina toka, koncentracija kisika i amonijaka, tretman korištenja vode, pH vrijednost i drugi utjecaji od kojih su mnogi danas još uvijek nepoznati.

Bakterije dijelimo u dvije osnovne grupe: anaerobne i aerobne, tj. one koje žive u okolišu bez kisika i one u okolišu obogaćenom kisikom. Od mnogo oblika mikrobiološke korozije, korozija nelegiranog čelika uzrokovana sulfat reducirajućim bakterijama je za te materijale najznačajnija pojava.

Korozija nelegiranog čelika uzrokovana sulfatno reducirajućom bakterijama

Nastanak korozije

Najpoznatija bakterija koja reducira sulfat je vrsta *Desulfovibrio*. One se mogu nalaziti u većini vrsta tla. Njihov rast ovisi o prisutnosti sulfata i sulfida. Mogu nastati u anaerobnoj vodi, ali također i pod lokalno anaerobnim uvjetima kao što su mjesta ispod produkta korozije

ili podpovršinski talozi. Mogu podnijeti temperature do oko 80°C i aktivne su u rasponu pH vrijednosti od 5 do 9. Često uzrokuju rupičastu koroziju. Npr. u [16]:

- Cjevovodima u kojima voda dugotrajno miruje,
- Konvejerske linije za neprozračnu izvorsku vodu,
- Voda za hlađenje,
- Ukopane podzemne cijevi i spremnici,
- Spremnici za gorivo,
- Brodski spremnici tereta, balosta i sl.

Bitumenski premaz nije garancija da će se izbjeći takva korozija. Aluminijske legure su također osjetljive na mikrobiološku koroziju. I nehrđajući čelik i legure na bazi nikla nisu otporne na ovu vrstu korozije.

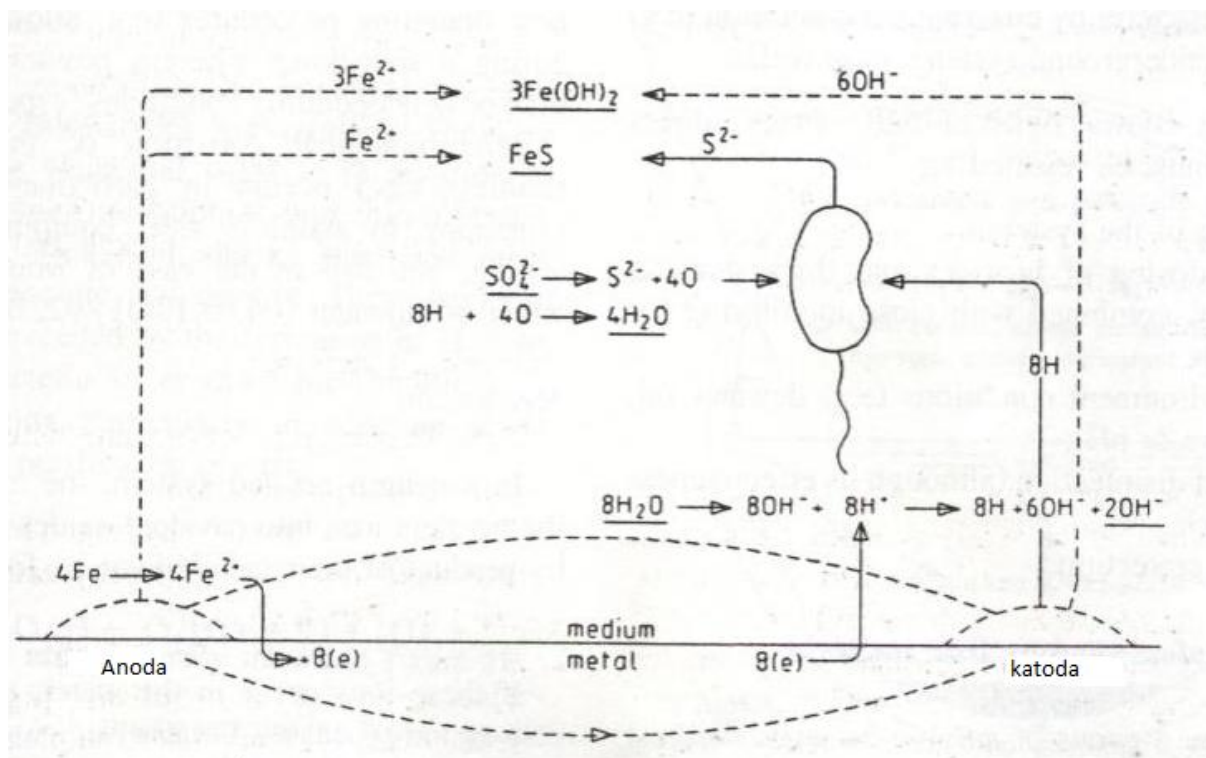
Mehanizmi mikrobiološki uzrokovane korozije

Mehanizam je prikazan na slici. Korozija počinje redoks reakcijom između željeza i vode:

Anodna reakcija: $4\text{Fe} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^-$

Disocijacija vode: $8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{OH}^- + 8\text{H}^+$

Katodna reakcija: $8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 8\text{H}$

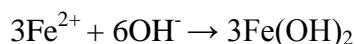
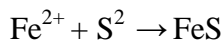


Sl. 28. Shematski prikaz korozije na djelovanje SRB - bakterije [16].

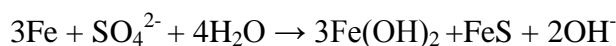
Bakterija koristi vodik da bi reducirala sulfat. Bakterijska aktivnost:

- Konverzija sulfata: $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{O}$
- Katodna depolarizacija: $8\text{H} + 4\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2$

Gdje S^{2-} i OH^- zajedno sa Fe^{2+} stvaraju talog korozijskog produkta:



Cijela reakcija:



Željezni sulfidi reagiraju katodno prema željezu i tako stvaraju galvanski članak.

Detekcija: kada su svježe korodirane površine izložene klorovodičnoj kiselini, nastaje karakterističan miris pokvarenih jaja, tj. razvija se plin vodikov sulfid što je lako zamjetljivo [16].

Zaštita i kontrola

Da bi izbjegli mikrobiološku koroziju kod konstrukcija od ugljičnog čelika koristimo sljedeće mjere [16]:

- Treba izbjegavati mrtve kutove kod konstrukcija što također istovremeno doprinosi i lakšem održavanju,
- Ukloniti moguće izvore organske kontaminacije,
- Koristiti biootporne premaze (npr. katran) ili biootporne sintetičke polimere (sa Cu^{2+} , Cr^{3+} ili Zn^{2+}),
- Izbjegavati nastanjivanje bakterija dobrom prozračnošću.

Jednom kad se u sustavu pojavi mikrobiološki poticana korozija, poduzimaju se sljedeće mjere: [16]

- Redovno čišćenje sistema,
- Kontrolirano korištenje biocida i raspršivača u rashladnim sistemima i nadziranje pojave bakterija,
- Izmijeniti okolišne uvjete konstrukcije (ukloniti vodu iz ulja, promijeniti temperaturu ili pH vrijednost),
- Primjeniti dezinfekciju ultraljubičastim svjetlom,
- Primjeniti katodnu zaštitu.

3.2.8. Vodikova bolest

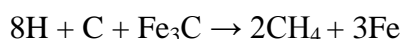
Pojam vodikova bolest pokriva brojne korozijske oblike u kojima vodik igra ključnu ulogu. Glavni oblik vodikove bolesti se razmatraju s obzirom na mehanizme, pojavu i uvjete (okoliš) u kojemu one nastaju. Postoje sljedeći oblici vodikove bolesti [16]:

1. Visokotemperaturni napad vodika,
2. Krhkost hidrida,
3. Vodikovi mjehurići,
4. Vodikova krhkost,
5. Vodikom uzrokovano pucanje usljed naprezanja.

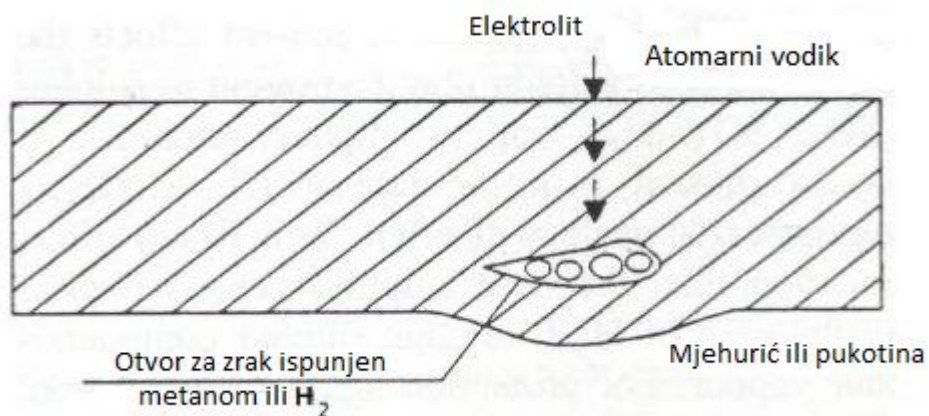
Svi ovi oblici vodikove bolesti posljedica su difuzije atoma vodika u metal. Atomarni vodik može biti stvoren korozijskim procesom ili imati svoje porijeklo iz mješavina vrućih plinova.

Visokotemperaturni napad vodika

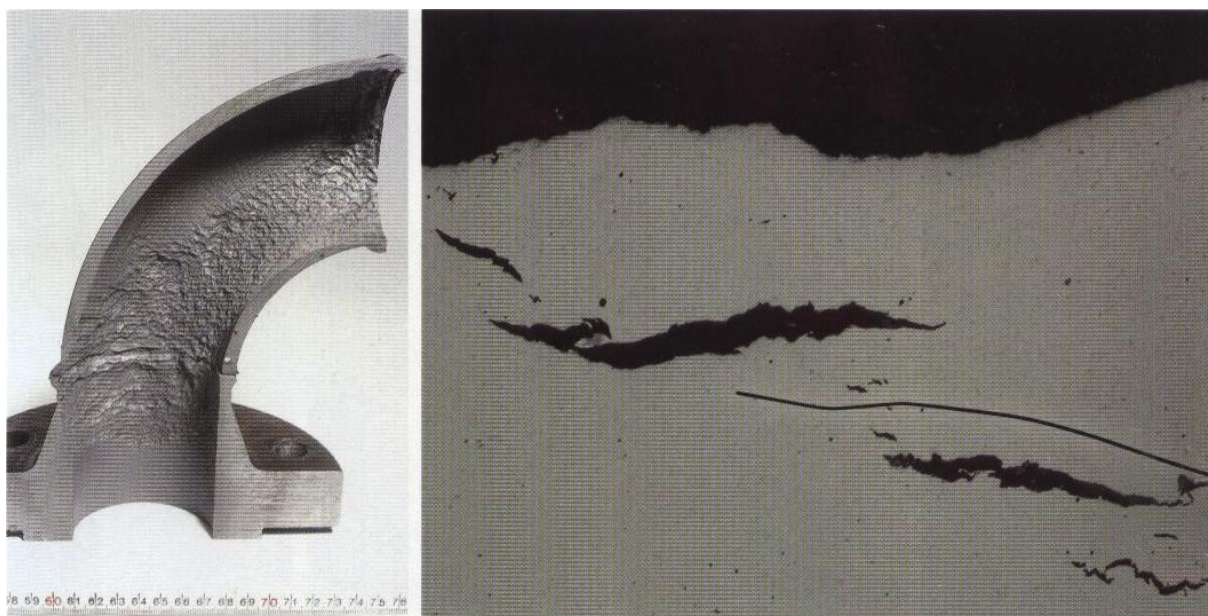
Visokotemperaturni vodikov napad se također naziva vrući vodikov napad ili razugljičenje. To je proces obrnut pougljičenje. Nastaje kod nelegiranih i niskolegiranih čelika izloženih vodik u neko duže vrijeme pod visokim tlakom i visokom temperaturom (višom od 220°C), a odvija se difuzijom atomarnog vodika koji nastaje bilo u korozijskom procesu ili disocijacijom vodika u struji plina na površini čelika. Na granicama zrna kristalne nepravilnosti, uključci, diskontinuiteti i drugi defekti s kojima atomski vodik reagira sa otopljenim ugljikom ili metalnim karbidima formirajući metan vidljiv je iz reakcije:



Zbog nakupljenog tlaka metana u čeliku, imamo nastanak međugranularnih pukotina, procjepa i mjehurića koji se često protežu do površine čelika. Ovaj oblik vodikove bolesti često jako nalikuje pojavi niskotemperaturnih mjehurića. Razugljičenja koja nastaje dodatno oslabljuje čelik. Taj proces se naziva kristalizacija metanom. Na dovoljno visokim temperaturama (više od 540°C), dekarburizacija se također može pojaviti i na površini čelika, raspršivanjem otopljenog dušika na površinu gdje se stvara metan uz prisutstvo atomskog vodika. U tom slučaju, vodikova bolest uzrokuje opću dekarburizaciju na površini umjesto nastanka mjehurića ili pukotina u metalu. Dekarburizacija je jasno mikroskopski vidljiva kao sitne međugranularne pukotine paralelne sa površinom.



Sl. 29. Vodikova bolest sa vodikovim mjehurićem (blistering) ili razugljičenjem [16].



Sl. 30. Visokotemperaturni napad vodika – stanjivanje i unutarnje pucanje konstrukcijskog čelika usljed korozije. Mali sadržaj sumpora između 0,009 % i 0,004 % [16].

Nastanak korozije

U metalu, razugljičenje nastaje u područjima koja su izložena naprezanjima, npr. blizu zavora. U kotlovima, dekarburizacija može nastati kao posljedica korozije u lužnatim i kiselim otopinama. Nadalje, ovakav tip korozije se također pojavljuje kod rafinerijskih postrojenja gdje je čelik u kontaktu sa vodikom pod visokim tlakom i temperaturom.

Sprječavanje korozije

Da bi se spriječio vrući napad vodikove bolesti, prvi korak je odabrati čelik koji u svom sastavu sadrži dovoljno kroma i molibdena. Stvarajući karbide sa ugljikom ti metali pojačavaju otpornost čelika prema vodik. U kombinaciji visokih temperatura i parcijalnog tlaka vodika H_2 pogodni su sljedeći nelegirani čelici: 0,5 Mo čelik, 1 Cr – 0,5 Mo čelik, 2 Cr – 0,5 Mo čelik i 2,25 Cr – 1 Mo čelik. Iz gore navedenog jasno je da je nehrđajući čelik koji u sastavu ima više od 12 % kroma i više, a posebno austenitni nehrđajući čelici imuni ovoj pojavi [16].

Krhkost hidrida

Odnosi se na propadanje metala kao što su: magnezija, tantal, niobij, vanadij, cirkon, titan i njihovih legura u okolišu koji sadrži vodik. Vodik se može pojaviti zbog zavarivanja bez odgovarajuće zaštite, zagrijavanja korozijskih procesa ili lijevanja bez kontrolirane atmosfere. Šteta uzrokovana nastajanjem krhkog metalnog hidrida (MH_x) koji precipitira u metal i smanjuje mehanička svojstva i potiče pucanje. Napetost u materijalu uzrokuje nastajanje hidrida. Kao posljedica hidridna precipitacija će se kontinuirano pojavljivati na mjestu gdje postoji naprezanje na vrhu pukotine, a pukotina će prodirati sve dalje dok lom ne bude potpun [16].

Nastanak korozije

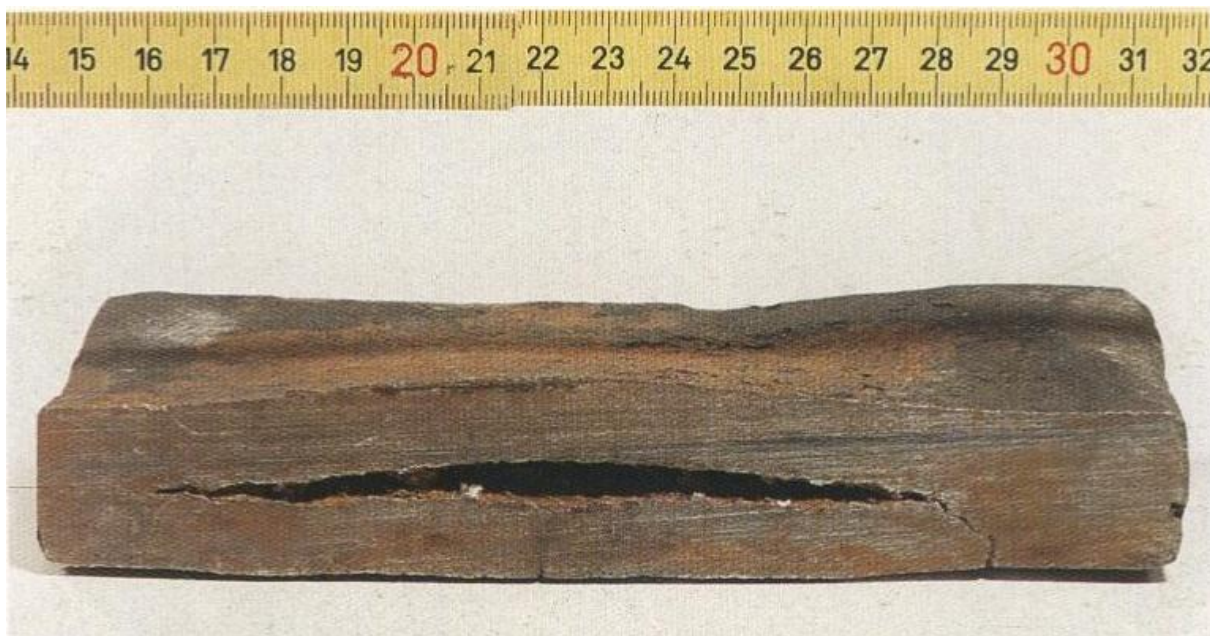
U titanu stvaranje hidrida nastaje absorpcijom vodika koji potječe od korozijskih procesa ili plinova koji sadrže vodik. Ako se viš od 150 ppm vodika absorbira, precipitirati će krhka titan hidridna faza. Posebno gdje je sloj oksida oštećen trenjem ili kemijskom redukcijom, absorpcija vodika od strane titana će dramatično porasti. Prisutnost površinskih nečistoća i temperatura iznad $70^\circ C$ potiču absorpciju vodika.

Sprječavanje korozije

Nastanak hidrida možemo minimalizirati stvarajući zaštitni oksidni film putem anodizacije ili termo oksidativnim tretmanima. Namakanje u mješavini nitritne kiseline i fluor-vodika koriste se za uklanjanje željeznih nečistoća. Katodno sparivanje (sa posljedicom nastanka vodika) sa drugim metalima naravno mora biti izbjegnuto [16].

Vodikovi mjehurići

Ovaj oblik vodikovog napada također nazvan i hladni vodikov napad nastaje posebno u čelicima niske čvrstoće gdje atomski vodik (H) koji nastaje usljed korozijskih procesa difundira u čelik na temperaturi okoliša. Ta difuzija tada dolazi do zastoja slično kao i kod visokotemperaturnog vodikovog napada na nečistoćama i defektima u čeliku gdje se atomski vodik pretvara u molekularni vodik (H_2). Takvo nastajanje molekularnog vodika karakteristično je za vodikove mjehuriće. Veće vodikove molekule sprječavaju vodikovu difuziju, pa se vodikov plin počinje lokalno akumulirati. Povećanje tlaka deformira čelik uzrokujući mjehuriće koji erodiraju čvrstoću konstrukcije, što dovodi do potpunog pucanja. Jačina vodikovih mjehurića ovisi o jačini korozije koja je izvor vodika, ali čak i uz malu razinu korozije može se stvoriti dovoljno vodika da prouzroči značajnu štetu. Ipak, to je spori proces koji se lako nadzire periodički nerazornim ispitivanjima, pa se tako na vrijeme mogu poduzeti mjere za sprječavanje katastrofe. Određene tvari kao što su sulfidi i fosfatni i arsenski spojevi sposobni su spriječiti rekombinaciju atomskog vodika u molekularni vodik na površini čelika te tako podpomoći difuzijski proces [16].



Sl. 31. Vodikova bolest – nastajanje mjehurića usljed korozije (hladni vodikov napad) [16].

Nastanak korozije

Mjehurići nastaju posebno u čelicima [16]:

- Koji su izloženi kiselim parama i otpadnim vodama koje sadrže H_2S , CO_2 ili cijanid koji se često nalaze u uljima i u gorivima i u petrokemijskoj industriji,

- Izloženim kiselim tekućinama koje se koriste za čišćenje površina čelika,
- Koji su izloženi elektrolizi (tijekom elektroplatiranja),
- Koji se koriste kao katoda u sistemu katodne zaštite.

Vodikovi mjehurići se također mogu pojaviti i kod aluminija.

Sprječavanje korozije

Vodikovi mjehurići se mogu spriječiti sljedećim mjerama [16]:

- Izmjena procesa da bi se osiguralo da gore navedene kisele tvari značajno ili potpuno potisnemo ili da se te tvari uklone (ispiranjem u početnoj fazi),
- Doziranje korozivskih inhibitora u korozivni medij,
- Uklanjanjem "otrova" (sulfida, arsenskih spojeva, cijanida i fosfatnih spojeva) iz medija,
- Korištenje "čistog" čelika bez uključaka, koji mogu akumulirati vodik
- Prevlačenje čelika određenim premazima (ako je moguće sa konstrukcijskog ili tehnološkog gledišta) ili oblaganjem sa nehrđajućim čelikom ili legurom 400.

Vodikova krhkost

Ovdje također atomski vodik difundira u metalnu matricu. U ovom slučaju to dovodi do iznenadnog loma zbog vodika koji metal čini krhkim. Vodik može biti rezultat korozivskih procesa, kiselih tekućina, elektroplatiranja ili katodne zaštite. Zbog nepostojanja reakcija u metalu, atomski vodik koji difundira u metal može se odstraniti zagrijavanjem metala. Proces je reverzibilan i čvrstoća metala je potpuno vraćena. Gore spomenuti oblice vodikove bolesti u kojima nastaju reakcije poznati su pod imenom **vodikova reakcija krhkosti** [16].

Nastanak korozije

Vodikova kristalizacija može nastati već i nakon što se vrlo mala količina absorbira iz medija. Nastaje ne samo u ugljičnom čeliku (razred čvrstoće koji ima $HRC \geq 22$ je posebno osjetljiv), ali također i kod austenitnih nehrđajućih čelika i niklovih legura. U čelicima je vodikova kristalizacija najjača na okolišnoj temperaturi, u obliku loma sa zakašnjenjem ili spore kristalizacije zbog naprezanja. Kristalizacija je uzrokovana kada nastaju pukotine usljednaprezanja i vodikove difuzije. Također može nastati zbog prisutnosti zarezata u kojem slučaju je materijal izložen najvećem naprezanju u najdubljjoj točki zarezata [16].

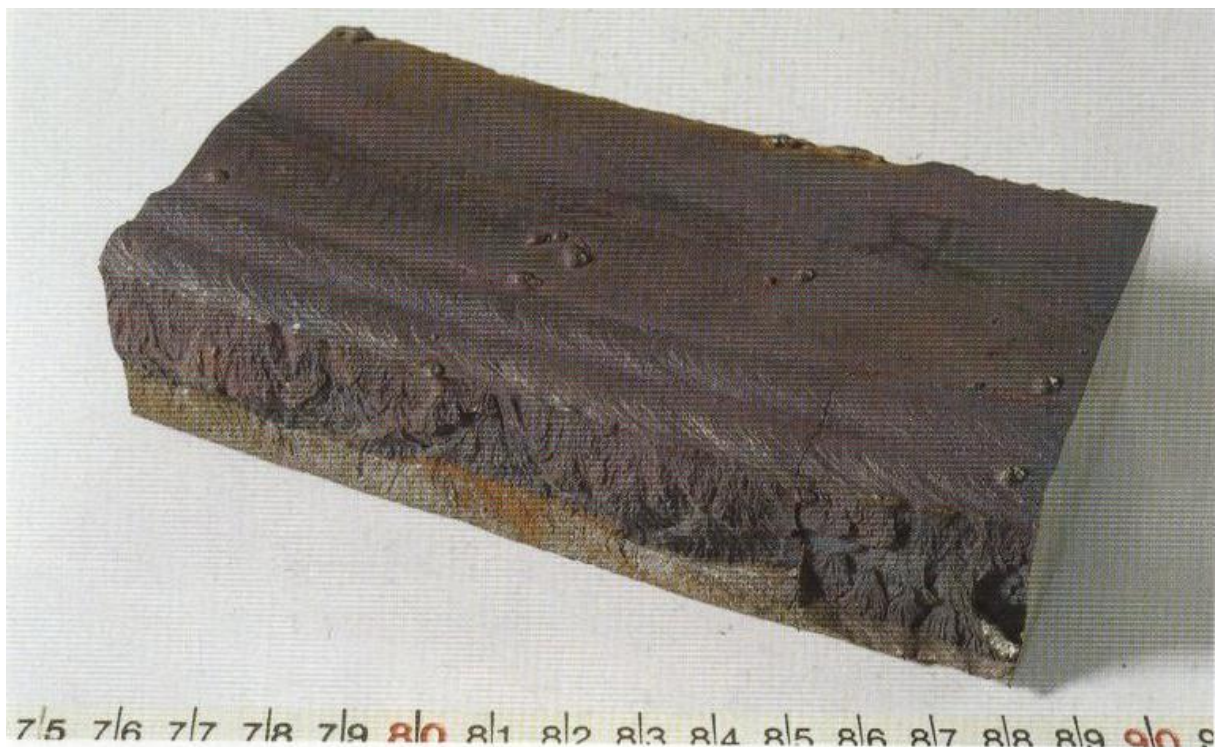
Sprječavanje korozije

Vodikova kristalizacija se može spriječiti sa [16]:

- Odabirom različitih inhibitora radi usporavanja korozije,
- Promjenom uvjeta platiranja (odabirom odgovarajuće kupke i intenziteta struje),
- Kaljenjem metala na 200°C čime se otklanja vodik, a metal se vraća u prvobitno stanje,
- Korištenjem različitih legura. Metali sa najvećom vlačnom čvrstoćom su najosjetljiviji na vodikovu kristalizaciju. S druge strane, legirajući elementi kao što su: nikal, molibden povećavaju otpornost na ovu koroziju,
- Kod zavarivanja trebamo koristiti elektrode sa niskim udjelom vodika i rad u suhim uvjetima.

Vodikom uzrokovano pucanje usljed naprezanja

Vodikom uzrokovano pucanje usljed naprezanja se može opisati kao krhki lom čvrste legure pod stalnim naprezanjem u okolišu koji sadrži vodik. Zbog toga ovu koroziju još nazivamo vodikom potpomognuta napetosna korozija ili zamor materijala. U toj situaciji lom često nastaje zbog naprezanja u žarištu točke materijala. Za mnoge postoji granica naprezanja ispod koje vodikovim naprezanjem potpomognuta korozija nenastaje. Ta granica ovisi o čvrstoći materijala i količini vodika u okolišu. Općenito ovaj prag naprezanja se smanjuje kako se granica elastičnosti i vlačna čvrstoća povećavaju. Mehanizam pucanja je određen agresivnošću vodika čvrstoćom metala, mikrostrukturom koja je rezultat toplinske obrade, narinutim naprezanjem i temperaturom. U kontrastu sa dobro razgranatim pukotinama koje su karakteristika pucanja usljed naprezanjem uzrokovane korozije, ovaj oblik štete se općenito razlikuje od oštro definiranih pojedinačnih pukotina [16].



Sl. 32. Vodikova bolest – vodikom izazvano pucanje usljed naprezanja čelika (intergranularni prijelom i poprečne pukotine na zavaru) [16].

Nastanak korozije

Vodikom uzrokovano pucanje usljed naprezanja nastaje na sobnoj i višim temperaturama i to kod i to od visokonapregnutih dijelova napravljenih od čelika visoke čvrstoće (kao što su šarafi, ventilatori kompresora itd). Također se javlja kod dijelova od ugljičnih čelika sa čvrstim zavarima. U visokotlačnim procesima u kojima se zahtjevaju visokočvrsti materijali, zavari zavari su puno čvršći nego bazni materijal i unakrsno pucanje nastaje u zavarima zbog vodikove napetosne korozije. nehrđajući čelici i određeni drugimetali su također osjetljivi na vodikovu napetosnu koroziju. Ovaj fenomen se javlja u parnim kotlovima kao i u opremi u petrokemijskoj industriji. H_2S se ponaša kao katalizator za brzinu korozije i apsorpciju vodika, ali nije direktno uključen u mehanizam pucanja. Kao pravilo palca nekad se pretpostavlja da najmanje 50ppm H_2S mora biti prisutno u okolišu. Ubiti, takozvana sulfidna napetosna korozija SSC je poseban oblik vodikom uzrokovanog pucanja usljed naprezanja. Posebno u naftnoj industriji medij koji sadrži H_2S kiselinu je uzrok sulfidne napetosne korozije. Ovdje pukotine sadrže produkte sulfidne napetosne korozije [16].

Sprječavanje korozije

Briga o odgovarajućem metalurškom stanju čelika je najefektivniji način sprječavanja vodikove napetosne korozije. To znači da tvrdoća zavara mora biti ograničena na 200 HB, što korespondira sa vlačnom čvrstoćom od 620 Mpa. Nadalje, primjenjujući toplinsku obradu na zavare (do 620°C) smanjiti će rizik vodikove napetosne korozije. API publikacija 942 daje smjernice za sprječavanje vodikove napetosne korozije u rafineriji nafte i petrokemijskoj industriji [16].

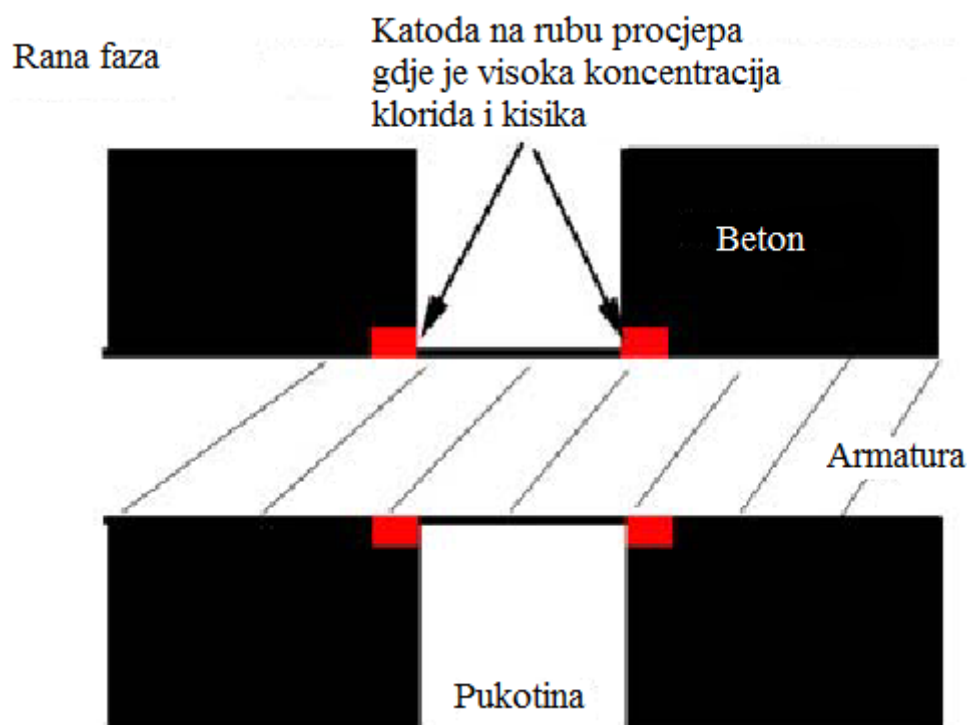
3.2.9. Korozija u betonu

Problem propadanja armaturnih konstrukcija zbog procesa korozije armaturnog čelika vrlo je ozbiljan i ima velike ekonomske posljedice. Novougrađeni beton zbog svoje alkaličnosti čini površinu armature pasivnom i sprječava koroziju. Međutim, ako se pH vrijednost porne vode u betonu smanji, dolazi do depasivacije površine čelika i do korozije. To se događa, primjerice prodora iona klorida iz okolineu beton ili zbog reakcije s atmosferskim CO₂ (karbonatizacija). Produkti korozije zauzimaju veći obujam nego čelik, što uzrokuje vlačna naprezanja u betonu. Ako su vlačna naprezanja u betonu veća od vlačne čvrstoće betona, rezultat je pucanje betona i ljuštenje kore betona. Na mjestima stvaranja pukotina dolazi do pojačanog prodora iona klora i povećane difuzije kisika i ugljičnog dioksida. To daje glavni doprinos smanjivanju pH vrijednosti porne vode i uzrokuje daljnje uništenje pasivnog filma ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) koji je početno štitio čelik. Na taj način dolazi do daljnjeg širenja korozije [24].

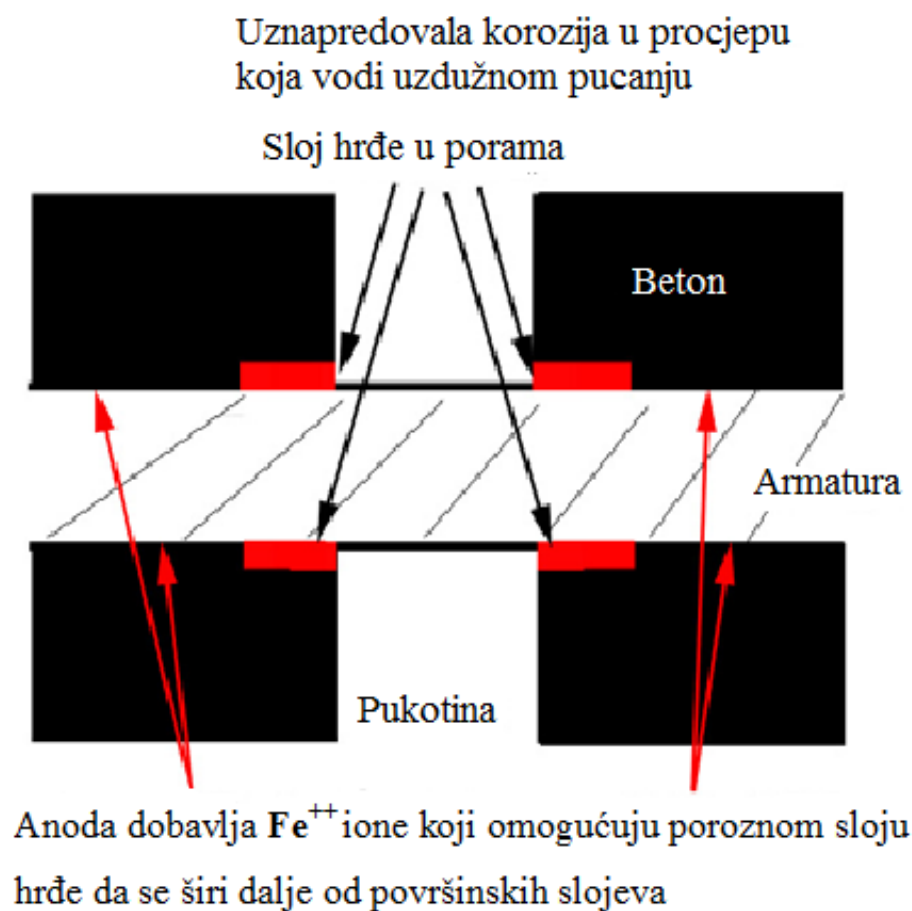
Uobičajene vrste korozije u betonu:

Korozija u procjepu

Korozija u procjepu je lokalizirani oblik korozije obično povezan sa ustajalom otopinom na mikro – okolišnoj razini. Takva ustajala mikrokruženja nastaju u procjepima (zaštićena područja). Kisik iz tekućine koja je duboko u procjepu reagira s metalom. Sadržaj kisika u tekućini na početku procjepa koji je izložen zraku je viši, tako da se razvija lokalna ćelija u kojoj anoda ili područje koje je napadnuto stvara površinu koja je u dodiru sa tekućinom osiromašenom kisikom [25].



Sl. 33. Pojava korozije u procjepu kod napuknutog armaturnog betona u morskoj vodi [25].



Sl. 34. Uznappedovala korozija u procjepu [25].

Rupičasta korozija u betonu

Teorije pasivnosti dijelimo u dvije glavne kategorije:

1. Jedna koja se temelji na adsorpciji,
2. Druga koja se temelji na prisutnosti tankog sloja oksida.

Rupičasta korozija u prvom slučaju nastaje zbog štetnih ili aktivacijskih elemenata kao što je Cl^- koji je u doticaju sa O_2 ili OH^- na specifičnim površinskim mjestima. Po teoriji tankog oksidnog sloja, štetni faktori se uključuju u pasivni sloj, što dovodi do lokalnog raspada ili do razvoja vodljivih puteva. Inicijalne rupe jednom kada nastanu počnu se širiti auto-katalitički prema općoj reakciji $\text{M}^{+n} + n\text{H}_2\text{O} + n\text{Cl}^- \rightarrow \text{M}(\text{OH})^n + n\text{HCl}$, što rezultira povećanjem kiselosti aktivnog područja i ubrzanom korozijom (M^{+n} i M su ionski i metalni oblici korodirajućeg metala) [25].



Sl. 35. Rupičasta korozija u armiranom betonu [25].

Razlozi nastanka korozije u betonu

Dva najčešća uzroka nastanka rupičaste korozije u armaturi su:

1. Lokalno prodiranje pasivnog sloja na čeliku zbog kloridnih iona,
2. Općenito propadanje pasivnosti neutralizacijom betona, pretežno zbog reakcije s ugljičnim dioksidom iz atmosfere.

Beton je idealno okruženje za čelik, ali povećana upotreba soli i visoka koncentracija ugljičnog dioksida u današnjem okolišu uglavnom zbog industrijskog zagađenja rezultira rupičastom korozijom armature što je i glavni razlog propadanja betona. Razmjer ovog problema je dosegao zabrinjavajuće razmjere u cijelome svijetu [25].

Faktori koji pospješuju koroziju u betonu

1. Gubitak lužnatosti zbog pougljičenja,
2. Smanjenje smanjenje lužnatosti uzrokovano kloridima,
3. Pukotine uzrokovane mehaničkim opterećenjem,
4. Lutajuće struje,
5. Korozija čelične armature usljed atmosferskog zagađenja,
6. Pucanje betona usljed vlage,
7. Omjer cementa i vode,
8. Niska vlačna čvrstoća betona,
9. Električni kontakt na različitim metalima,
10. Korozija uzrokovana razlikama u okolišu [25].

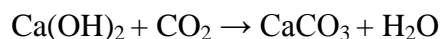
Gubitak lužnatosti zbog pougljičenja

Dobro je poznato ako se nelegirani čelik ostavi nezaštićen u atmosferskim uvjetima brzo javlja smeđi oksidni sloj (hrđa) i nastavlja oksidirati dok ne počne ljuskanje na površini. Taj proces se nastavlja ako se ne dovedu vanjski čimbenici da prekinu proces. Jedna je metoda ako se čelik okruži sa atmosferom koja ima pH vrijednost od 9,5 do 13. Na toj pH vrijednosti stvara se pasivni sloj na čeliku koji smanjuje brzinu korozije na jako spore i bezopasne vrijednosti. Također beton omogućuje kemijsku kao i fizičku zaštitu čelika. Lužnatost može nestati kao rezultat:

- Reakcije sa kiselim plinovima (kao što je ugljik-dioksid) u atmosferi,
- Cijeđenje vode s površine.

Beton je propusan i omogućava spori ulaz oksida iz atmosfere, kiseli plinovi reagiraju sa lužinama (uobičajeno s kalcijem, natrijevim i kalijevim hidroksidima) neutralizirajući ih stvarajući ugljikovodike (karbonate) i u isto vrijeme smanjujući pH vrijednost. Ako karbonatna fronta prođe dovoljno duboko u beton tako da se susretne s površinom atmosfere, zaštita je izgubljena. Zbog kisika i vlage u atmosferi čelik će korodirati. Brzina napretka karbonatne fronte ovisi ponajviše o poroznosti i propusnosti betona u uvjetima izlaganja

atmosferi. U slučaju pougljičavanja ugljični dioksid (CO_2) iz atmosfere reagira s lužnatom vodom iz pora prema reakciji:



To smanjuje lužnatost i snižuje pH vrijednost vode iz pora na razinu 8 do 9 gdje čelik više nije pasivan [25].

Smanjenje lužnatosti uzrokovano kloridima

Pasivnost uzrokovana lužnatim uvjetima može nestati zbog prisutnosti kloridnih iona, čak i uz visoku razinu lužnatosti u betonu kloridni ioni mogu lokalno depasivirati metal i pospješiti razgradnju metala. Kloridi reagiraju sa kalcij – aluminatom i kalcij – aluminaferitom u betonu i stvaraju neotopiv kalcij – kloroaluminat i kalcij – kloroferit u kojem je klorid vezan u neaktivnom obliku, ali reakcija ostaje u ravnoteži u vodenoj fazi u betonu. Klorid je u otopini slobodan i pospješuje koroziju čelika. Preniskim razinama klorida u vodenoj fazi, brzina korodiranja je mala, ali više koncentracije povećavaju rizik pojave korozije [25].



Sl. 36. Prikaz oštećenja betona uzrokovano kloridima [25].

Pukotine uzrokovane mehaničkim naprezanjima

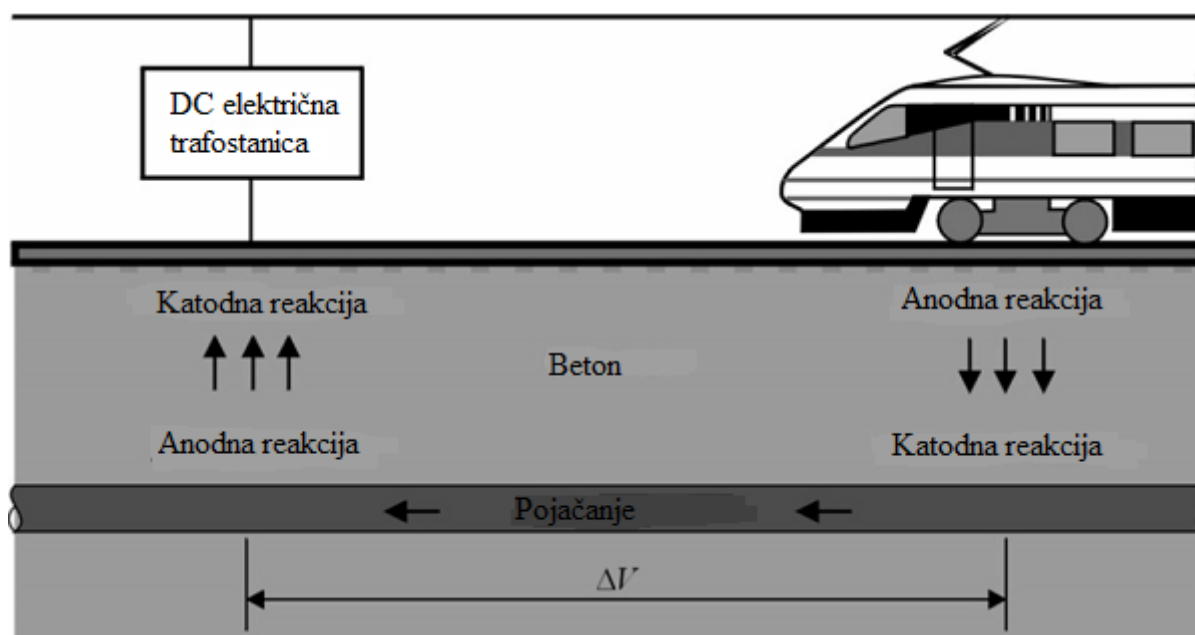
Pukotine u betonu koje su nastale kao rezultat vlačnog naprezanja, skupljanja ili drugih faktora mogu također uzrokovati ulaz atmosfere i stvoriti zonu iz koje se također može razviti područje obogaćeno ugljikovodikom. Ako dođe do pucanja betona može se oštetiti zaštitni sloj čelika i tako dovesti do korodiranja. To je pogotovo tako kod vlačnih opterećenja, te zbog toga nastaje razdvajanje čelika i betona do određene mjere na svakoj strani pukotine te uklanja lužnato okruženje i tako uništava zaštitu u blizini razdvajanja [25].



Sl. 37. Pukotina usljed mehaničkog naprezanja [25].

Lutajuće struje

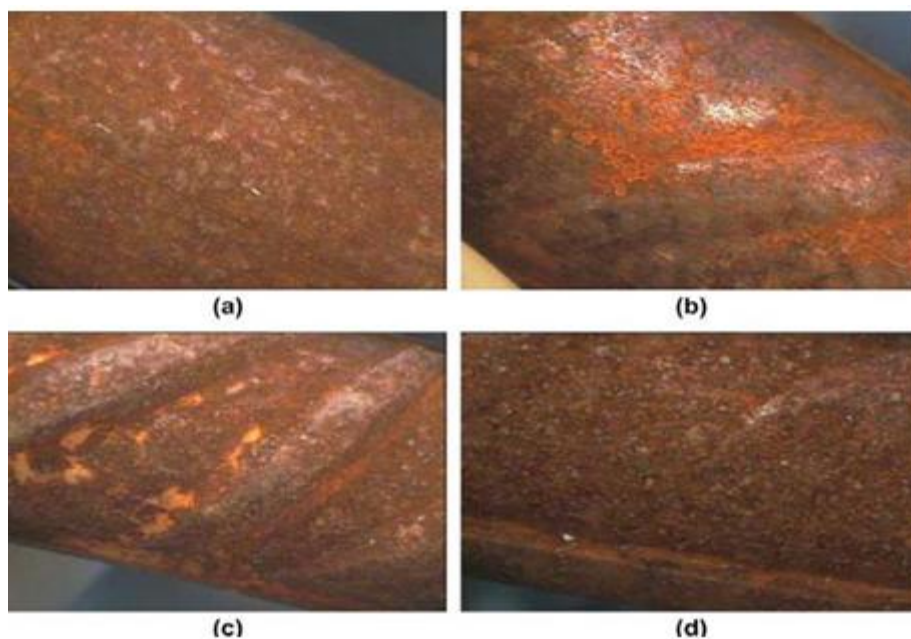
Lutajuće struje koje nastaju npr. kod tračnica, sustava katodne zaštite i dalekovoda, znaju uzrokovati koroziju na ukopnim metalnim konstrukcijama što dovodi do jakog lokalnog nastanka korozije. Mogu pronaći puteve manjeg otpora kroz metalne strukture zakopane u tlu (cjevovodi, rezervoari, industrijske i morske konstrukcije). Katodna reakcija (npr. redukcija kisika i razvijanje vodika), ta reakcija nastaje gdje struja ulazi u ukopnu konstrukciju, dok anodna reakcija (npr. razgradnja metala) nastaje gdje se struja vraća na pravi put kroz zemlju. Metal se razgrađuje na anodnim točkama gdje struja napušta konstrukciju, napad je ekstremno lokaliziran i može imati dramatične posljedice posebno na cjevovodima [25].



Sl. 38. Primjer lutajuće struje sa DC željezničke pruge prenesene na željezno ojačanje u betonu [25].

Korozija čelične armature usljed atmosferskog zagađenja

Većinu vremena je čelična armatura izložena atmosferi. Kod transporta i skladištenja na građevinskim lokacijama duže vrijeme prije nego se ugradi u betonske strukture, u bilo kojoj od tih faza čelična armatura se može zagađiti sa kloridnim ionima iz sitnih kapljica morske vode donesenih vjetrom. Ta činjenica ukazuje nastanku korozijskih produkata na površini [25].



Sl. 39. Stereomikroskopske snimke čelika nakon 3 mjeseca u atmosferskim uvjetima [25].

Pucanje betona usljed vlage

Ako je površina betona dugo izložena vlazi voda će naposljetku dosegnuti armaturu ili difuzijom kroz poroznu strukturu ili putujući kroz procjepe u betonu. Betonske krovne deke, po svojoj su prirodi namjenjene da budu zaštićene od vlage, ali bez obzira na to prisutnost vlage kod krovnih sustava može rezultirati propadanjem krovne membrane loše izvedenim odvodnim sustavima ili nedostatnim održavanjem odvodnih sustava.



Sl. 40. Pucanje betona usljed vlage [25].

Omjer cementa i vode

Beton sa visokim omjerom cementa i vode kao što se vidi iz ciklusa smrzavanja i odmrzavanja je porozniji zbog viška vode u otvrdnutom betonu. Poroznost povećava brzinu difuzije vode i elektrolita u beton, te tako beton čini podložnim pucanju [25].

Niska vlačna čvrstoća betona

Beton sa niskom vlačnom čvrstoćom razvija koroziju na dva načina. Prvo, beton razvija napetosne ili skupljajuće pukotine mnogo lakše uz vlagu i kisik i u nekim slučajevima uz kloride, koji napadaju armaturu. Drugo, beton je podložniji razvoju pukotina na mjestima gdje se pojavljuje korozija [25].

Električni kontakt na različitim metalima

Različiti materijali u kontaktu uzrokuju tok elektrona koji pospješuju koroziju jednog ili drugog metala kroz proces poznat pod nazivom galvanska korozija. Kada se dva različita metala nađu u kontaktu plemenitiji metal (niži u periodnom sustavu) će inicirati koroziju na neplemenitijem metalu. Takva korozija može uzrokovati pucanje i štetu na betonu [25].

Korozija uzrokovana razlikama u okolišu

Korozija nastaje kada dva različita metala ili metali u različitim okolišnim sredinama budu povezani u vlažnom ili mokrom betonu.

To će se dogoditi kada je:

1. Čelična armatura u kontaktu sa aliminijskim vodičem,
2. Sastav vode u porama u betonu varira između uzdužnih i poprečnih armaturnih stijenki,
3. Tamo gdje postoji razlika u sastavu legure armiranih šipki,
4. Tamo gdje postoji razlika između nametnutih i preostalih naprezanja u armiranim šipkama [25].

Metode zaštite:

1. Držati beton uvijek suhim tako da nema vode koja potiče koroziju. Također agresivne otopine ne mogu jednostavno prodirati u suhi beton. Ako je beton uvijek suh tada nema kisika koji stvara hrđu.
2. Olimerna prevlaka je nanešena na betonski dio kao zaštita od agresivnih čimbenika i kao zaštita od vlage. Ugrađena epoksi prevlaka na čeličnim šipkama daje određeni stupanj zaštite i tako odgađa nastanak korozije. Ti premazi dozvoljavaju dovod vlage de površine čelika, ali sprječavaju ulaz kisika tako da potreban reaktant na katodnim mjestima izostaje.
3. Legirani čelik i lijevani nehrđajući čelik koristiti umjesto crnog čelika za armaturu.
4. "Leteći pepeo" : koristeći leteći pepeo, beton sa niskom permabilnosti što će odgoditi dovođenje karbonata i klorida do armature. Leteći pepeo je fini silikom obogaćeni prah koji sam za sebe, kada je dodan betonskoj mješavini nije od koristi, osim osim ako može reagirati sa kalcij – hidroksidom koji se stvara prvih par dana hidratacije. Zajedno tvore kalcij – silika hidrat (CSH) koji s vremenom efektivno reducira osjetljivost betona na difuziju kisika, ugljik dioksida, vodenih i kloridnih iona.

5. Dio kloridnih iona koji difundira kroz beton može biti odvojen u betonu kombinirajući se sa tri kalcij aluminatom da stvori kalcij – aluminat (Fridelova sol). Može imati značajan utjecaj na smanjenje količine raspoloživih klorida te tako smanjiti koroziju.
6. Elektrokemijsko ubrizgavanje inhibitora korozije na organskoj bazi.
7. Što je površina čelika grublja zaštita bolje prijanja u beton.
8. Ugradnja sistema fizičkih barijera kao što su prevlake ili premazi, brtvila, opne, te prekrivajući slojevi koji sprječavaju značajni dotok Cl^- .
9. Relativno tanki sloj cinka nanosi se vrućim umakanjem ili elektronanošenjem. Ova metodologija se oslanja na relativno nisku brzinu korozije za cink i njegov potencijal te pomoću katodne zaštite štite površinu čelika.
10. Tehnološki aspekti zaštite od korozije uključuju faktore zaštite od korozije kao što su konfiguracijska ili geometrijska rješenja koja smanjuju, minimiziraju i ako je moguće eliminiraju izloženost koroziji.
11. Lijek za korozijski oštećeni beton, uključuje uklanjanje oštećenog betona, čišćenje armature s abrazivima, mlazom vode pod visokim tlakom i korištenjem materijala za krpanje betona.

4. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

1. zaštita od korozije različitim prevlakama
2. elektrokemijske metode prevačenja (anodna, katodna)
3. konstrukcijsko tehničke mjere
4. zaštita promjenom okolnosti

4.1. Zaštita od korozije različitim prevlakama

Svojstva površinskih slojeva konstrukcijskih metala često jodređuju njihovu vrijednost jer ona presudno utječu na trajnost u eksploataciji, a time i na ekonomičnost primjene. Zato se posvećuje sve veća pažnja inženjerstvu površina i tehnologijama površina. Sve više se tehnologije površina označavaju kao ključne jer o njima uvelike ovisi kvaliteta proizvoda. Na temeljnim fizikalnim i kemijskim zakonitostima procesa izvršena je klasifikacija postupaka obrade površina. Temeljna je podjela na postupke prevlačenja i na postupke modificiranja. Kod postupaka prevlačenja površinski sloj se stvara na polaznoj površini dok kod postupaka modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti metala [5].

4.1.1. Pripreme površine metala

Priprema površine metala je glavni preduvjet za kvalitetno prevlačenje. Prije svake zaštite potrebno je sa površine ukloniti nečistoće kao produkte korozije, okujinu, masnoće i drugo. Nečistoće se uklanjaju postupcima čiji karakter i redosljed ovise o stupnju onečišćenja, vrsti prevlake i željenom izgledu proizvoda [5].

Postupci pripreme površine prije zaštitnog prevlačenja su [5]:

- mehanički,
- kemijski,
- elektrokemijski,

A prije nanošenja prevlaka provode se i postupci **odmašćivanja**.

Mehanička obrada

Mehaničkom obradom se skidaju korozijski produkti i ona sadrži slijedeće postupke [5]:

- **Brušenje** (grubo i fino), a provodi se čvrstim ili elastičnim kojutovima s abrazivom ili neprekidnom trakom s abrazivom.
- **Poliranje**, tj. uklanjanje neravnina zaostalih nakon brušenja provodi se pastom ili prahom za poliranje.
- **Obrada u bubnjevima** se provodi za sitne predmete (neosjetljive za udar) uz rotiranje s abrazivom (kvarcni pijesak, a u novije vrijeme korund).
- **Četkanje**, tj. skidanje rahlih korozijskih produkata s površine metala četkama od metalne žice (čelik, mjed) ili perlona. Pri strojnoj obradi se koriste rotirajuće četke.
- **Pjeskarenjem** se uklanjaju korozijski produkti, te stare metalne ili nemetalne prevlake i to u struji kvarcnog pijeska ili u novije vrijeme u struji korunda s komprimiranim zrakom (iz mlaznica). Upotrebom korunda otklonjen je nedostatak pjeskarenja kvarcnim pijeskom u smislu stvaranja za zdravlje opasne silikatne površine koja izaziva tešku bolest dišnih organa, silikozu. Primjenom mlaza vode kojoj je dodan pijesak, mehaniči se uklanjaju nečistoće, a smanjuje se i prašina u zraku.
- **Sačmanje**, postupak sličan pjeskarenju, provodi se mlazom čelične sačme pomoću specijalnih mlaznica.

Kemijska obrada

Kemijska obrada u otopinama kiselina ili lužina (dekapiranje) služi za uklanjanje korozijskih produkata i anorganskih onečišćenja s površine metala.

Razlikuje se [5]:

- **kiselinsko dekapiranje** (najčešće u otopinama sumporne ili klorovodične kiseline za željezo i čelik, te u otopini dušične kiseline za bakar)
- **lužnato dekapiranje** (u otopini natrijevog hidroksida).

Zahtjevi koji se postavljaju kao sredstva za kemijsku obradu su brzo otapanje korozijskih produkata, niska cijena, neotrovnost, mogućnost regeneriranja, neisparljivost i što manje otapanje metala. Otapanje metala se sprječava dodatkom inhibitora korozije [5].

Elektrokemijska obrada

Elektrokemijska obrada uključuje:

- **elektrokemijsko nagrivanje,**
- **elektrokemijsko poliranje.**

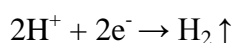
Elektrokemijsko nagrivanje je uklanjanje oksida i drugih produkata korozije s površine metala, uronjenog u elektrolit, istosmjernom strujom. Može biti **anodno i katodno**.

Kod anodnog nagrivanja metal je spojen kao anoda. Korozijski produkti se uklanjaju s površine zbog otapanja metala:



Dobri rezultati postižu se kod predmeta koji nemaju veće izbočine ili udubljenja zbog ravnomjernije raspodjele gustoće struje.

Kod katodnog nagrivanja metal je spojen kao katoda i nalazi se u otopini kiseline. Na metalu se pri katodnom nagrivanju razvija vodik:



koji mehanički odstranjuje okside s površine metala. Kod katodnog nagrivanja nema opasnosti od otapanja metala, ali postoji opasnost od vodikove krhkosti koja se može spriječiti kombiniranjem anodnog i katodnog nagrivanja.

Elektrokemijsko nagrivanje se primjenjuje u arheologiji pri skidanju produkata korozije i raznih nakupina nastalih tijekom stoljeća na predmetima potonulih brodova u moru.

Elektrokemijsko poliranje je postupak pri kojem, za razliku od mehaničkog poliranja, ne dolazi do promjene metalne strukture zbog topline oslobođene trenjem. Metalni dijelovi koje treba elektropolirati spojeni su kao anode u elektrolitu određenog sastava i koncentracije. Najčešće se upotrebljava smjesa H_3PO_4 i HClO_4 uz dodatak H_2SO_4 i H_2CrO_4 . Za katode se upotrebljavaju grafit i olovo [5].

Odmašćivanje

Odmašćivanje je potpuno uklanjanje masnih tvari s površine metala i neophodno je kod pripreme površine za kvalitetno nanošenje prevlaka kako bi prevlaka dobro prijanjala na metalnu površinu.

Postupci prevlačenja su [5]:

1. pomoću lužnatih otopina,
2. pomoću organskih otapala,
3. elektrokemijsko odmašćivanje,
4. odmašćivanje ultrazvukom [5].

Odmašćivanje lužnatim otopinama

Odmašćivanje lužnatim otopinama (5-10% NaOH, KOH, Na₂CO₃) provodi se u uređajima za odmašćivanje prskanjem vrućom lužnatom otopinom kao i upotrebom industrijskih deterdženata. Aluminij, cink i njihove legure ne smiju se odmašćivati u lužnatim otopinama jer se u njima otapaju. To isto vrijedi i za nemetalne materijale [5].

Odmašćivanje organskim otopinama

Odmašćivanje organskim otapalima provodi se prskanjem otapala po predmetu, uranjanjem ili izlaganjem pari otapala. Zapaljiva su otapala derivati, nafte, benzin i petrolej, a nezapaljivi su trikloretilen i tetraklorugljik (ali su toksični) [5].

Elektrokemijsko odmašćivanje

Elektrokemijsko odmašćivanje može biti katodno, anodno ili kombinirano.

Katodno odmašćivanje se provodi u kadi s lužnatom otopinom elektrolita u kojoj su predmeti, koje treba odmastiti, spojeni kao katode. Anode su od čelika ili nikla, koji su stabilni u lužnatim otopinama. Procesom elektrolize na katodi se izlučuje vodik koji mehanički odvaja masnoću s površine metala. Mjehurići vodika odnose sa sobom čestice ulja koje se kasnije u lužnatoj otopini emulgiraju. Zbog opasnosti od vodikove krhkosti kombiniraju se anodno i katodno odmašćivanje.

Anodno odmašćivanje je slabije pa se provodi rjeđe. Naime, kisik koji se tim postupkom izdvaja na anodi, slabije od vodika odvaja masnoću sa površine. Za elektrokemijsko odmašćivanje upotrebljavaju se čelične posude koje se spajaju kao protuelektrode [5].

Odmašćivanje ultrazvukom

Odmašćivanje ultrazvukom je završni postupak nakon grubog odmašćivanja. Izvor ultrazvuka je visokofrekventni generator koji daje visoku frekvenciju za pogon titrajućeg tijela. Ultrazvuk se širi iz izvora kroz otopinu i na uronjenom predmetu izaziva velike tlačne i vlačne sile koje odvajaju masnoće od predmeta. Postupak je skup, ali vrlo djelotvoran [5].

4.1.3. Metalne prevlake

Metalne prevlake nanose se na površinu drugog metala ne samo zbog zaštite od korozije već i u svrhu promjene nekih fizikalno-mehaničkih svojstava površine kao tvrdoće, otpornosti,

električne vodljivosti, dekorativnosti i dr. Metali kao zaštitne prevlake imaju svoje prednosti i nedostatke. Prednosti su omogućavanje visoke električne i toplinske vodljivosti, spajanja metala lemljenjem te postojanost u smislu oštećenja. Nedostatak je teško nadomještanje u slučaju oštećenosti. Prema zaštitnim svojstvima metalne prevlake se mogu podijeliti na **anodne i katodne**.

Katodne prevlake imaju pozitivniji elektrodni potencijal od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuje. Primjer su prevlake zlata, srebra, nikla, kroma, olova i kositra na ugljičnom i niskolegiranom čeliku. Katodne prevlake zaštićuju metal mehanički, odvajajući ga od agresivne sredine i dobre su samo ukoliko su potpuno kompaktne. Porozne katodne prevlake nisu sigurna zaštita jer nastaju mikročlanci. Kombinacijom velike katodne površine i mikroskopski malih anodnih površina koncentrira se korozijski napad na temeljni metal. Primjer je čelik prevučen kromom.

Korozijski produkti mogu začepiti pore i tako smanjiti električnu vodljivost elektrolita u porama. Porozne katodne prevlake mogu štititi metal samo u određenim uvjetima na način da ga prevedu iz aktivnog u pasivno stanje (anodno polariziranje – pasiviranje metala).

Anodne prevlake imaju negativniji elektrodni potencijal od elektrodnog potencijala metala koji se zaštićuje. Primjer su prevlake cinka i kadmija na ugljičnom čeliku. Anodne prevlake zaštićuju temeljni metal od korozije ne samo mehanički već i elektrokemijski. Mehanizam zaštite je jednak mehanizmu katodne zaštite anodnim protektorom. Korozija temeljnog metala prestaje pri uspostavljanju potencijala koji je negativniji od ravnotežnog potencijala temeljnog metala. Primjer su prevlake cinka na čeliku gdje se u porama ne otapa temeljni metal nego anodna prevlaka [5].

4.1.4. Anorganske nemetalne prevlake

Anorganske nemetalne prevlake su mehaničkim ili kemijskim putem nastali filmovi ili slojevi odgovarajućeg kemijskog spoja na površini metala. Anorganske prevlake dobivene mehaničkim putem slabije prijanjaju za temeljni metal. Mehaničkim se putem dobivaju prevlake od emajla kao i betonske prevlake.

Emajliranje je postupak prevlačenja metala specijalnim vrstama stakla (emajla). Metali za emajliranje obično se primjenjuju na uobičajen način iako se u nekim slučajevima rabe posebne metode. Emajlirana kaša nanosi se na metal uranjanjem, prevlačenjem ili prskanjem. One služe u dekorativne i zaštitne svrhe i mogu se nanositi na sve metale, ali se najčešće

emajliraju predmeti čeličnih limova i željeznih lijevova. Proces se sastoji u tome da se na pripremljenu metalnu površinu nanese sloj mljevenog stakla (frite) koji se pečenjem fiksira. Emajli su alkalijsko – borosilikatna stakla, kojima su radi postizanja određenih karakteristika prevlake dodani drugi spojevi. Kemijska svojstva emajla prvenstveno su značajna za gotovo sve primjene emajliranih metala. Od staklaste prevlake se traži da bude otporna prema različitim utjecajima (kiselinama, alkalijama) što se postiže modificiranjem njezina sastava. Emajliranjem se dobivaju lijepe i glatke prevlake koje u različitim okolnostima izvrsno štite metal. Općenito, prevlake od emajla vrlo su prikladne za zaštitu metala od korozije u jako agresivnim sredinama, a emajliraju se najčešće kuhinjsko posuđe kade, umivaonici, sudoperi, dijelovi štednjaka, peći, perilice, hladnjaci i bojleri i dr. [5, 3].

Kemijskim putem dobivene prevlake mogu i obojiti metal. Zaštićeni metali dobivaju ovim postupkom drugu boju koja je rezultat kemijske reakcije između metala i komponenata same okoline. Na taj način nastaje umjetno izazvana korozija jer se stvaraju prevlake korozijskih produkata koje djeluju zaštitno. Postoje tri temeljna postupka za dobivanje kemijskih prevlaka: termički, kemijski i elektrokemijski. Svi ovi postupci imaju za cilj stvaranje sloja na čistoj površini metala koji je postojan prema utjecaju okoline i koji sprječava neposredno djelovanje agresivne sredine na temeljni metal. Najčešće anorganske prevlake su **oksidne i fosfatne prevlake** [5, 3].

4.1.5. Organske prevlake

Zaštita metalnih površina organskim prevlakama jedan je od najrasprostranjenijih postupaka u tehnici. Čak $\frac{3}{4}$ ukupnih metalnih površina zaštićeno je organskim prevlakama. Organskim se prevlakama smatraju sve one prevlake koje čini kompaktna organska tvar tvorbom opne. Takvi se spojevi dobivaju nanošenjem premaznih sredstava (bojenjem i lakiranjem), uobičajenim podmazivanjem (prevlačenjem plastičnim masama), granuliranjem i bitumeniziranjem [5, 3].

Boje i lakovi

Izrazi boje i lakovi rabe se i za premazna sredstva i za gotove prevlake nastale njihovim sušenjem. Boje i lakovi su organska tekuća zaštitna sredstva koja nakon sušenja stvaraju na površinu metala od vanjske sredine i na taj način je štite od korozije. One se također nazivaju naličima ili premazima.

Boje su organska zaštitna sredstva koja sadrže veziva i pigment uz eventualni dodatak otapala. One daju relativno meke i ne naročito glatke zaštitne slojeve.

Lakovi su pigmentirane ili nepigmentirane otopine veziva u organskim otapalima koje daju relativno tvrde i glatke zaštitne slojeve. Pigmentirani lakovi nazivaju se **lak – bojama**.

Temeljni sastojci organskih premaza su [5]:

- veziva,
- pigmenti,
- otapala.

Veziva

Veziva su organske tvari u tekućem ili praškastom stanju koje povezuju sve komponente premaznog sredstva, a nakon nanošenja stvaraju tvrdi zaštitni sloj. Po sastavu mogu biti razne smjese na temelju sušivih ulja, kao i prirodne i umjetne smole [5].

Pigmenti

Pigmenti su prirodne ili umjetne praškaste tvari najčešće anorganskog porijekla, koje se ne otapaju u vezivu i zaštitnom sloju daju boju. Uloga pigmentata je da premaze učine neprozirnim, da povećaju mehanička i zaštitna svojstva premaza, te njihovu kemijsku i termičku postojanost i da poboljšaju refleksiju svjetlosti, a time smanje zagrijavanje i fotodestrukciju. Zaštitno djelovanje pigmenata može biti pasivirajuće, inhibitorsko, neutralizirajuće i djelovanje katodnom zaštitom.

Pasivirajuće djelovanje na metal imaju pigmenti oksidirajućih svojstava koji na metalnoj površini stvaraju pasivni oksidni sloj. Takvo djelovanje na željezo imaju olovni minij (Pb_3O_4) i olovni kromat (PbCrO_4).

Inhibitorsko djelovanje se temelji na reakciji između pigmenata i veziva ili između pigmenata i okoline pri čemu nastaje inhibitor korozije.

Neutralizirajuće djelovanje se temelji na lužnatim svojstvima pigmenta koji neutralizira kiselinu iz okoline.

Katodnu zaštitu omogućuju samo metalni pigmenti čiji je elektrodni potencijal negativniji od potencijala metala koji se štiti.

Najznačajniji pigmenti sadrže olovne i cinkove soli [5]:

1. **olovni minij** (crveni minij Pb_3O_4), najznačajniji je pigment za temeljni premaz u zaštiti željeza jer pasivira željezo,
2. **olovni sulfat** (PbSO_4) ima inhibitorsko i neutralizirajuće djelovanje, otporan je prema vodi pa se upotrebljava za podvodne boje,
3. **bazični olovni karbonat** (olovno bjelilo, PbCO_3 , Pb(OH)_2) bijele je boje, a primjenjuje se za pokrivne premaze koji će biti izloženi vlažnoj atmosferi jer slabo bubri, ali je jako osjetljiv prema H_2S i SO_2 jer se stvara PbS ,
4. **olovni kromat** (PbCrO_4) se dodaje temeljnom premazu jer djeluje pasivirajuće na željezo,
5. **olovna gladi** (PbO) ima slaba zaštitna svojstva pa se upotrebljava kao dekorativni pokrivni pigment,
6. **olovni suboksid** (Pb_2O) se primjenjuje za temeljni i pokrivni premaz,
7. **cinkovi kromati** postaju sve značajniji zaštitni pigmenti i postepeno zamjenjuju olovni minij, a djeluju pasivirajuće na željezo, aluminij i magnezij,
8. **cinkovo bjelilo** (ZnO) ima neutralizirajuće djelovanje i dobro apsorbira ultraljubičasto svjetlo čime štiti čeličnu površinu,
9. **cink** u prahu katodno štiti čeličnu površinu,
10. **željezni oksid** (Fe_2O_3) se upotrebljava u temeljnom premazu za zaštitu predmeta u atmosferi, morskoj vodi i kemijskoj industriji,
11. **titanov dioksid** (TiO_2) je bijeli pigment, inertan prema kemijskim i atmosferskim utjecajima,
12. **silicijev karbid** (SiC) se upotrebljava za zaštitu predmeta u kiselinama i dimnim plinovima,
13. **crni pigmenti** (ugljen, grafit i čađa) koji se također upotrebljavaju kao pigmenti za toplosne boje.

Otapala

Otapala (razrjeđivači) su organski spojevi u kojima se vezivo otapa, ali pritom ne dolazi do kemijskih promjena. Upotrebljavaju se za postizanje određene viskoznosti zaštitnih sredstava, tako da se otapala mogu lako nanijeti na metalnu podlogu. Najznačajnija otapala su neki aromatski ugljikovodici (toluen, ksilen, benzini) i jeftini alkoholi. Nakon nanošenja premaznog sredstva na podlogu, otapala isparavaju, a nanoseni se sloj na podlozi skrućuje stvarajući čvrstu prevlaku. Pri izboru otapala treba imati na umu pravilo “**SLIČNO SE**

OTAPA SLIČNIM". Primjena neodgovarajućih otapala ima za posljedicu dobivanje nekvalitetnih premaza [5].

Organske prevlake za privremenu zaštitu

Privremena zaštita od korozije za razliku od trajne zaštite obuhvaća djelotvornu zaštitu uglavnom od atmosferske korozije različitog vremena trajanja. Privremena zaštita može biti predviđena na vrijeme od nekoliko dana ili tjedana pa i do nekoliko godina. Često se privremena zaštita naziva "konzerviranjem", a značajno je da se nakon uporabe lako uklanja. Za privremenu zaštitu pri transportu ili skladištenju koriste se organske prevlake nepropusne za vlagu kao **zaštitna ulja, masti, voskovi i fluidi, te termoplastične mase**.

Zaštitna ulja su visokomolekularna ulja kojima određeni aditivi poboljšavaju zaštitna svojstva.

Zaštitne masti su vazelini, bitumeni, i konzistentne masti za podmazivanje koje sadrže antikorozivne aditive.

Zaštitni voskovi se sastoje od estera visokomolekulskih organskih kiselina sa višim alkoholim. Oni sadrže u malim količinama još i slobodne kiseline, slobodne alkohole i često zasićene ugljikovodike (parafine). Kao sredstva za zaštitu od korozije voskovi se uglavnom koriste u obliku topljivih produkata (fluida).

Zaštitni fluidi su otopine ili suspenzije ulja, masnoća ili voska u alifatskim ugljikovodicima ili u kloriranim ugljikovodicima. Zaštitnim fluidima se dodaju inhibitori korozije, a konzistencija im se kreće od gela do tekuće otopine koja se pri sobnoj temperaturi da raspršiti. Za sredstva uljnog tipa zaštite traju do nekoliko mjeseci, dok zaštitni fluidi i do 2 do 3 godine.

Termoplastična masa se primjenjuje za dugotrajnu zaštitu rezervnih dijelova i alata jednostavne konstrukcije. Na površini se stvara čvrsti zaštitni sloj nepropusan za vlagu i plinove. Najčešće se koriste eteri i esteri celuloze kojima se dodaju voskovi, omekšivači i inhibirana ulja. Predmeti se kratkotrajno uranjaju u masu zagrijenu na 160 °C u trajanju (3-5 s), a debljina dobivenog sloja iznosi 1-2 mm. Prije upotrebe zaštićeni se predmeti oslobađaju zaštite jednostavnim zarezivanjem zaštitnog sloja drvenim nožem i odvajanjem sloja od predmeta.

Izbor odgovarajuće zaštite materijala ovisi o mnogo čimbenika: o vrsti objekta, materijalu, namjeni i uvjetima u kojima se nalaz, ekološkoj podobnosti zaštite. Pravilan odabir zaštite važan je kao i izbor samog materijala jer o njemu ovisi uvelike trajnost, ekonomičnost i izgled konstrukcije [5].

4.2. Elektrokemijske metode prevačenja (anodna, katodna)

Temelje elektrokemijske zaštite postavio je 1824. godine **Sir Humphry Davy**, koji je upotrijebio cink kao zaštitu bakrenih oklopa na drvenim trupovima ratnih brodova u morskoj vodi. Danas se elektrokemijska zaštita koristi kao zaštita metalnih konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje zaštite premazima kao što su npr. cjevovodi (vodovodi i naftovodi), kabeli, lučka postrojenja, brodovi, rezervoari, izmjenjivači topline i različiti uređaji u kemijskoj industriji i rudarstvu. Upravo zbog mogućnosti nastanka korozije koristimo anodnu i katodnu zaštitu da bi spriječili oštećenje materijala [5].

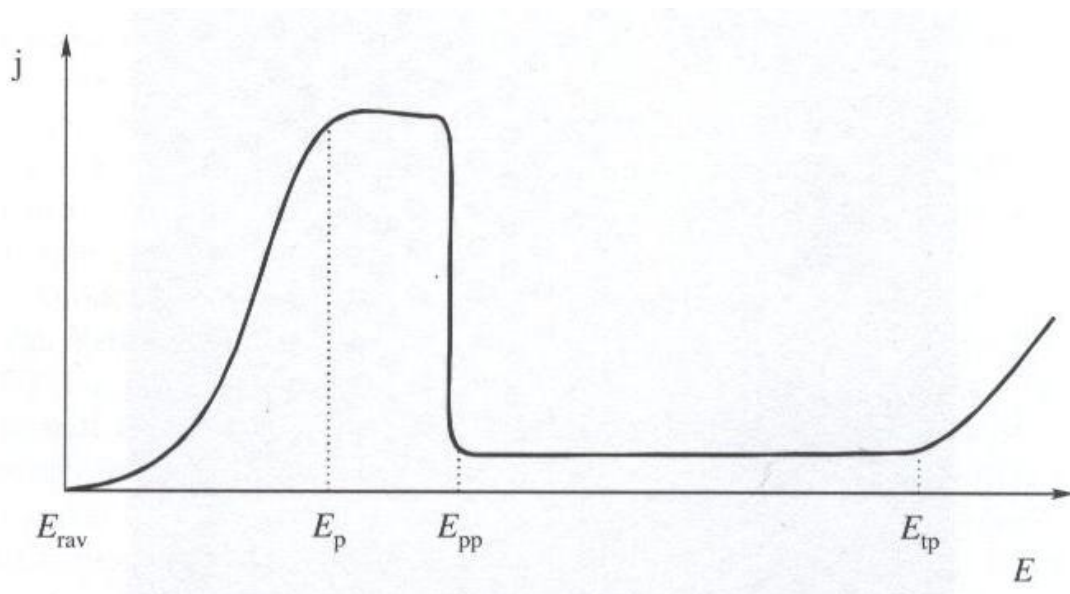
4.2.1. Anodna zaštita od korozije

Anodnom polarizacijom metala koji se mogu pasivirati postiže se njihova zaštita od korozije, tzv. anodna zaštita. U nekim je sustavima anodna zaštita smanjila brzinu korozije čak 100000 puta. Usprkos dobrim karakteristikama anodna se zaštita zbog svojih ograničenja s obzirom na sklonost pasivaciji i skupe instalacije (potenciostat) ne upotrebljava često. Slično katodnoj zaštiti i anodna se zaštita metala provodi na dva načina [5]:

1. **izvorom istosmjerne struje (spajanjem s pozitivnim polom istosmjerne struje)**
2. **protektorom (spajanjem s elektropozitivnijim metalom).**

Izvorom istosmjerne struje (spajanjem s pozitivnim polom istosmjerne struje)

Anodna zaštita djeluje u ograničenom području potencijala samo između ($E_{pp} \rightarrow E_{tp}$), pa je pri izvedbi anodne zaštite najznačajnije određivanje područja potencijala u kojem se metal nalazi baš u tom pasivnom području. Preko vanjskog izvora istosmjerne struje anodnom polarizacijom smanjuje se korozija metala održavanjem u području pasiviranja. Slika 41 prikazuje anodnu polarizaciju metala s jasno vidljivim područjem pasivnosti metala karakteriziranim izrazito malim strujama otapanja metala.



Sl. 41. Krivulja anodne polarizacije, j – gustoća struje, E_{rev} – ravnotežni potencijal, E_p – potencijal početka pasiviranja, E_{pp} – potencijal potpunog pasiviranja, E_{tp} – potencijal transpasiviranja [3]

Da bi se izbjeglo nepoželjno pomicanje anodno zaštićenog metala u aktivno ili transpasivno područje, pri anodnoj zaštiti koriste se potencistati, uređaji koji automatski održavaju zadani potencijal (potpunog pasiviranja). Anodna zaštita nije djelotvorna u prisustvu klorida u elektrolitu jer oni sprječavaju stvaranje kompaktnog pasivnog filma i dovode do točkaste korozije (pitting corrosion) [5].

Protektorom (spajanjem s elektropozitivnijim metalom)

Zaštita metala protektorom postiže se spajanjem s metalom čiji je potencijal pozitivniji od potencijala metala koji se zaštićuje. Elektropozitivniji metal naziva se katodnim protektorom. Zaštita se ostvaruje ukoliko je potencijal katodnog protektora pozitivniji od potencijala pasiviranja metala. Za čelik se koriste plemeniti metali kao što su (platina, paladij, srebro, bakar) ili grafit kao katodni protektori. Da bi se anodu zaštitilo uz katodni protektor koji je pozitivniji, moramo korozijski potencijal dovesti u područje pasivnog stanja. Uz to se laboratorijski mjere gustoće struje i područje pasivacije u ovisnosti o uvjetima korozijske sredine (pH, temperatura, sastav i koncentracija, brzina strujanja elektrolita itd.) [5].

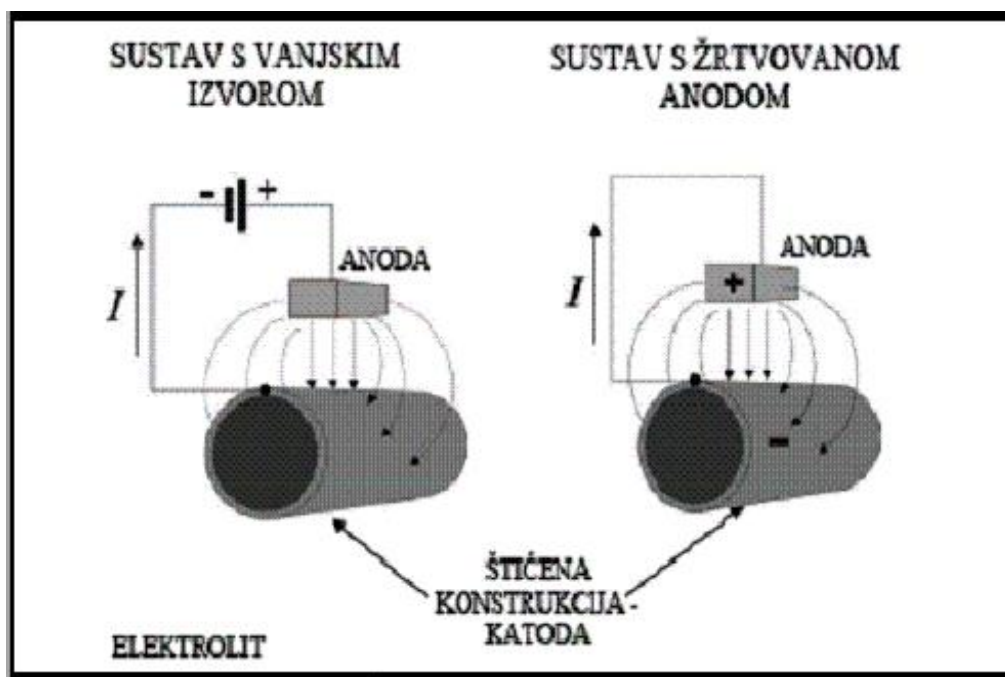
4.2.2. Katodna zaštita od korozije

Katodna zaštita je jedna od najznačajnijih metoda zaštite od korozije u elektrolitima. Temelji se na usporavanju korozije katodnom polarizacijom metala, tj. pomakom elektrokemijskog potencijala metala prema negativnom smjeru.

Dvije najvažnije metode u praksi jesu:

1. Katodna zaštita u kojoj je zaštićeni predmet katodno polariziran djelovanjem **vanjskog izvora istosmjerne struje**
2. katodna zaštita u kojoj se katodna polarizacija ostvaruje kontaktom zaštićenog metala s neplemenitijim metalom – **žrtvenom anodom (protektorom)**

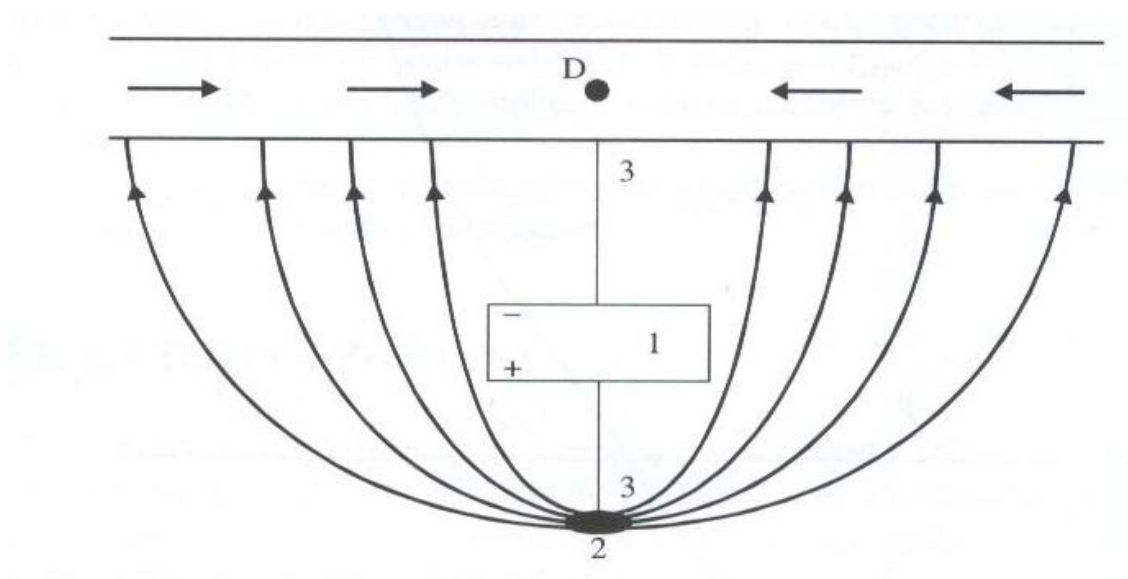
Mehanizam katodne zaštite metala temelji se na elektrokemijskim reakcijama korozije: anodnom otapanju metala i katodnim reakcijama redukcije (H^+ ili O_2) [5].



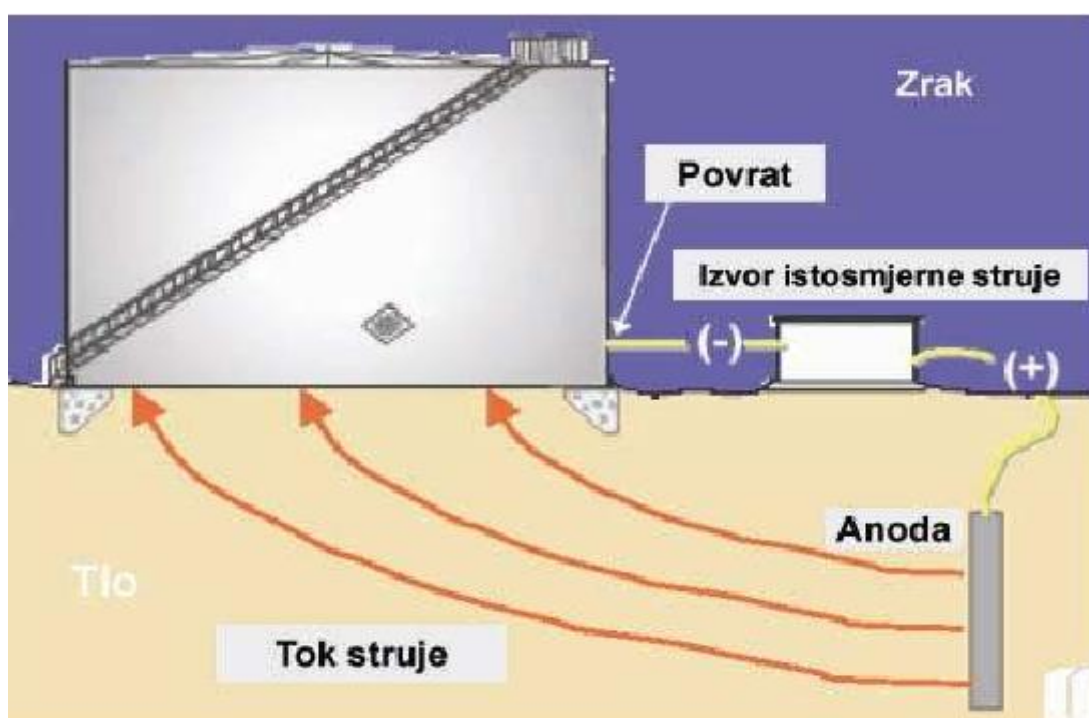
Sl. 42. Katodna zaštita metala – sustav s vanjskim izvorom i žrtvenom anodom [8].

Katodna zaštita uz vanjski izvor struje

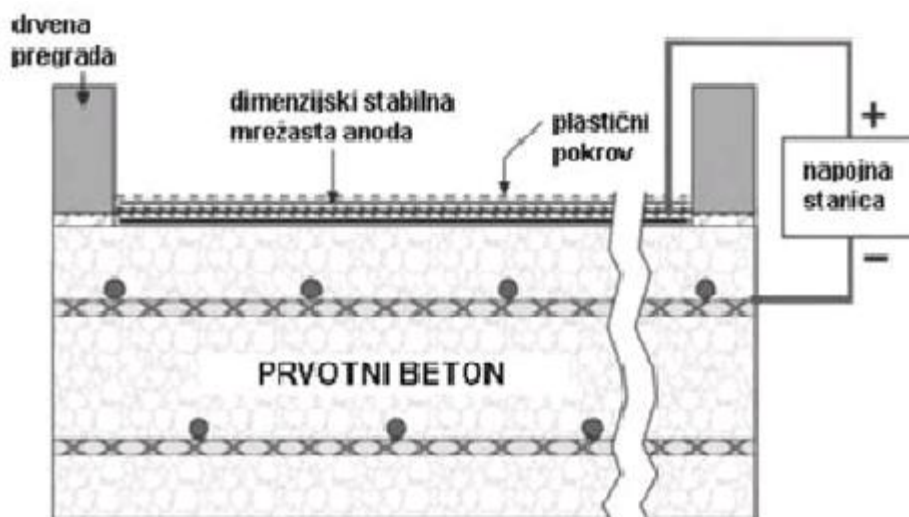
Katodnom zaštitom uz vanjski izvor struje zaštićuju se metalne konstrukcije u tlu, morskoj vodi i drugim vodljivim sredinama. Stanica katodne zaštite je skup uređaja koji sadrži: izvor istosmjerne struje, anodno uzemljenje i kabele.



Sl. 43. Shema stanice katodne zaštite; izvor istosmjerne struje (1), anodno uzemljenje (2) i kabeli (3), točka drenaže (D) [5].



Sl. 44. Katodna zaštita vanjskim izvorom istosmjerne struje jednog spremnika [8].



Sl. 45. Katodna zaštita za armirano-betonsku konstrukciju [8].

Preko istosmjernog izvora struje kabelima struja dolazi do anodnog uzemljenja, a zatim ulazi u tlo. Iz tla struja ulazi u konstrukcijski metal na mjestima gdje je oštećena izolacija te ide kroz metal do točke drenaže (mjesto priključka vanjkog izvora struje na objekt koji se štiti), te se vraća do negativnog pola izvora struje. Najznačajnije svojstvo anoda od kojega zavisi njihova trajnost je postojanost materijala prema elektrokemijskom otapanju tijekom rada stanice katodne zaštite. Koriste se inertne platinske anode koje su jako skupe, zatim anode od titana, nikla i tantala. Grafitne elektrode su inertne, ali se mehanički troše (lome se) pa se zato impregniraju lanenim uljem. Vijek trajanja anoda je između 10 i 20 godina, ali se zbog niske cijene koriste i anode od starog željeza koje su kraćeg vijeka trajanja zbog prekida u masi metala usljed neravnomjerne korozije [5].

Katodna zaštita protektorom (žrtvenom anodom)

Za razliku od katodne zaštite pomoću izvora istosmjerne struje gdje je zaštitni potencijal osiguran iz vanjskog izvora struje, kod zaštite protektorom sam sustav (predmet koji štiti – protektor) predstavlja izvor struje. Katoda tog sustava je predmet koji se štiti, a anoda žrtveni metal – anodni protektor (metal negativnijeg potencijala). Elektrode su kratko spojene, a elektrolit je medij u kojem se nalaze. Spajanjem dvaju metala različitih elektropotencijala koji se nalaze u elektrolitu, između njih proteče struja baš zbog te razlike. Metal s elektropozitivnijim potencijalom se polarizira katodno, a elektronegativniji anodno. Uređaj za zaštitu sadrži anodni protektor ugrađen na određenoj udaljenosti od objekta koji se štiti, te kabele i mjerni sustav za kontrolu zaštite. Jakost struje o razlici potencijala određenog metala i žrtvene anode, te o električnom otporu elektrolita [5].



Sl. 46. Katodna zaštita protektorom (žrtvenom anodom) [8].



Sl. 47. Anodni protektori od cinka na krmenom dijelu broda [14].

Protektori se postavljaju pojedinačno ili u grupama i to zbog smanjenja otpora što bliže objektu koji se štiti. U vodenom mediju postavljaju se direktno na konstrukciju (zavarivanjem, lemljenjem ili pomoću zavrtanja), a u tlu se postavljaju na udaljenosti 3 do 4 metra od objekta i na dubini 2 do 4 metra. Žrtvene anode koje se koriste su magnezij, aluminij, cink itd. Što je razlika elektropotencijala manja površina protektora treba biti veća.

Prednosti ove metode [5]:

- neovisnost o izvoru energije,
- jednakost ugradnje,
- ne prečesto kontroliranje,
- neznatni utjecaj na susjedne konstrukcije.

Nedostatci metode su [5]:

- nepovratni gubitak materijala anode i potreba za povremenim mijenjanjem,
- zagađivanje okoliša od strane produkta korozije anoda,
- neprimjenjivost u sredinama s većim otporom,
- relativno male zaštitne struje.

4.3. Konstrukcijske i tehnološke mjere

Oblikovanje materijala, od konstruiranja do izrade pojedinih dijelova i složenih proizvoda, mjerodavno je za unutrašnje faktore oštećenja, pa i korozije. Prema tome oblikovanju uveliko ovise vrsta, oblik, intenzivnost i tok korozije i to pogotovo ako oblikovanje djeluje i na vanjske faktore oštećenja, što je u praksi čest slučaj. Za ilustraciju dovoljno je navesti utjecaj toplinske izolacije na temperaturu površine pojedinih elemenata. Ne samo što se tiče funkcionalnosti, estetskog dojma i cijene nego i trajnosti proizvoda uvelike imaju osobitu važnost konstruktori i tehnolozi [5].

Koroziju je moguće usporiti ili čak spriječiti različitim konstrukcijskim i tehnološkim mjerama.

Konstruktor određuje konstrukcijske materijale, obavlja mehaničke, toplinske i druge proračune na temelju zahtjeva koji se postavljaju na proizvod u eksploataciji i izvanje, utvrđuje dimenzije, oblik i položaj elementa, propisuje tolerancije i kvalitetu površina, a daje i osnovne upute za tehnološki proces izrade, uključivši toplinsku obradu i površinsku zaštitu [5].

Tehnolog osigurava ostvarenje zamisli konstruktora detaljno razrađujući postupke izrade (npr. lijevanje, kovanje, prešanje, tokarenje, glodanje, kaljenje, brušenje, poliranje, kromiranje itd.), što obuhvaća i unutrašnji transport obradka te spajanje i sklapanje dijelova u složene proizvode. Često tehnolog svojim opravdanim primjedbama utječe na zamisao konstruktora

ili bar na pojedina rješenja jer ni suvremena tehnologija izrade nije u stanju osigurati visoku kvalitetu proizvoda na ekonomičan način.

Konstruktor u svojoj djelatnosti mora voditi računa korozijskom opterećenju proizvoda surađujući pritom s tehnologom [5].

Smjernice za zaštitu od korozije jesu [5]:

- Pri izboru konstrukcijskog materijala, odnosno kombinacije takvih materijala, treba obratiti pozornost na korozijsko ponašanje u prividnim okolnostima,
- Pri dimenzioniranju elemenata uzeti u obzir opće i lokalno smanjenje dimenzija zbog korozije u toku željenog vijeka trajanja,
- Pri određivanju oblika i položaja pojedinog elementa, odnosno međusobnog položaja i načina spajanja dvaju ili više elemenata, birati rješenja koja su lokalno, bilo posvuda smanjuju afinitet korozije, povećavaju otpore njegovu djelovanju ili pak olakšavaju provedbu zaštitnih postupaka,
- Pri utvrđivanju kvalitete površine predvidjeti što je moguće glađe plohe koje će biti u dodiru s vrlo korozivnim sredinama.

Kao konstrukcijske materijale uvijek treba birati metale i nemetale koji su otporniji pojedinim korozijskim utjecajima. Konstrukcijskim se mjerama sprječava recimo galvanska korozija u elektrolitima tako da se postave izolacijski umetci između metalnih dijelova različite plemenitosti. Na sličan se način prekidom strujnog kruga sprječava štetno djelovanje lutajućih struja na podzemne cjevovode i kabele [13].

4.4. Zaštita materijala promjenama okolnosti

Zaštita konstrukcijskih materijala promjenama okolnosti provodi se mijenjanjem vanjskih činitelja procesa oštećenja, tj. sastava medija i fizikalnih veličina nametnutih izvana sustavu materijal/medij. U slučaju zaštite od korozije to se obavlja [3]:

- potpunom zamjenom medija,
- promjenama koncentracije, parcijalnog tlaka, odnosno udjela pojedinih sastojaka u mediju i to najčešće uklanjanjem korozivnog sastojka ili dodavanjem inhibitora korozije,
- promjenama fizikalnih veličina kao što su temperatura, relativna brzina gibanja između materijala i medija, elektrodni potencijal i mehanička naprezanja.

4.4.1. Inhibitori korozije

Inhibitori korozije su tvari organskog ili anorganskog porikla koje u vrlo malim koncentracijama onemogućuju korozijske procese. Inhibitori se rabe za kočenje korozije u elektrolitima i vlažnim plovilima, a kadkada i u ugljikovodičkim kapljevinama (npr. u mazivima). Inhibitori većinom djeluju selektivno, tj. samo u određenim sustavima metal/elektrolit, a na stupanj inhibicije bitno utječe njihova koncentracija, pH-vrijednost otopine i temperatura. Inhibicija je osobito prikladna za zaštitu postrojenja s potpuno kružnim tokom elektrolita, ali se često isplati i u postrojenjima s djelomično kružnim, a ponekad čak i s protočnim tokom. U zatvorenom se sustavu inhibitor, kao negativni katalizator, ne troši [5].

4.4.2. Podjela inhibitora

Po sastavu inhibitore možemo podijeliti na organske i anorganske, a prema načinu djelovanja na anodne, katodne i mješovite (kombinacija anodno-katodna), prema tome da li koče ionizaciju metala (anodnu reakciju) ili depolarizaciju (redukciju oksidansa, katodnu reakciju) ili oba spontana procesa [3]

Anodni inhibitori

Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, tj. topljive (obično natrijeve ili kalijeve) soli oksidativnih aniona, kakvi su kromati, CrO_4^{2-} , nitrati, NO_2^- , molibdati, MoO_4^{2-} , wolframati, WO_4^{2-} i vanadati, VO_3^- koji u otopinama s pH 5-9 prevode Fe, Ni, CO i njihove legure u pasivno stanje. Takvi inhibitori često se nazivaju “opasnim” zbog toga što uz nedovoljnu koncentraciju ne pasiviraju čitavu metalnu površinu osjetno smanjujući anodnu i povećavajući katodnu ploštinu, što izaziva jamičastu koroziju. Osim pasivatora među anodne inhibitore se ubrajaju i tzv. taložni inhibitori koji s ionima konstrukcijskog metala, nastalima na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozijskih produkata. Aktivni su dio takvih inhibitora anioni OH^- , HPO_4^{2-} , te oni koji hidrolizom tvore OH^- , tj. CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_3^{3-} , silikati (npr. SiO_3^{2-}) itd., taložeci metalne hidrokside, okside, fosfate i smjese hidroksida sa solima (tzv. bazične soli kao što je cinkov bazični sulfat). Budući da spomenuti anioni nisu oksidansi, oni djeluju samo uz neki oksidans u otopini, a to je najčešće kisik apsorbiran iz zraka. Na taj način inhibiraju ugljični čelik, Zn, Cd, Ni, Pb, Al, Mg i njihove legure u slabo kiselim,

neutralnim i slabolužnatim otopinama. Među tim se inhibitorima ističe vodoeno staklo (Naslikat) koje na anodama tvori sloj silikagela i metalnog silikata [3].

Katodni inhibitori

Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju povišenjem aktivacijskog prenapona ili djeluju kao taložni inhibitori tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Pri štednom dekapiranju i kiselinskom čišćenju toplinskih postrojenja i uređaja rabe se često inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije H^+ i izlučivanja vodika (npr. spojevi As, Sb, Sn i Bi te organski spojevi s 2-valentnim S kao što je triokarbamid). Neki od tih inhibitora povećavaju opasnost od vodikove bolesti čelika jer upotrebljavaju pretvorbu $2 H$ u H_2 . U slabo kiselim, neutralnim i slabo lužnatim otopinama u kojima je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranoga iz zraka (kisikova depolarizacija) rabe se katodni taložni inhibitori. Aktivni su dio takvih inhibitora kationi Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} itd., a dodaju se u obliku topljivih nekorozivnih spojeva tih metala (npr. sulfata i hidrogenkarbonata). Za razliku od anodnih inhibitora, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni [3].

Mješoviti (katodno-anodni) inhibitori

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, istodobno inhibiraju i anodno i katodno (uspostavljaju anodno katodnu reakciju). To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih filmova, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Najpoznatiji su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukogen. U ovu skupinu inhibitora spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati) spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptati), sulfidi. Djelotvornost ovih inhibitora ovisi i o veličini i o vrsti metalne površine na koju su adsorbirani, sastavu i strukturi adsorbirane molekule, te o prirodi funkcionalnih grupa [4].

Hlapljivi inhibitori

Posebno valja spomenuti hlapive inhibitore korozije ili inhibitore u parnoj fazi koji štite metale od atmosferske korozije. To su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para, da bi sublimacijom učinile nekorozivnim okolni zrak ili neki drugi plin. Taj se tlak kreće od 0,01 do 100 Pa, što omogućuje adsorpciju inhibitora u vlažnom kondenzatu ili adsorbatu na metalu tako da zrak unutar omota ne treba sušiti. Hlapivi inhibitori služe i za zaštitu od korozije u različitim kondenzatima jer isparavaju zajedno s vrelim kapljevinama (s vodom i organskim otopinama). Na taj se način štite kondenzatori parnih kotlova,

destilacijskih i rashladnih uređaja. Hlapivi su inhibitori amini i njihove soli s inhibitorskim anionima i to nitratima, benzoatima, karboksilatima ili karbonatima. Među njima su npr. dicikloheksilaminov nitrit i karbonitrat, cikloheksilaminov benzoat te dietanolamin. Nitriti daju vrlo visok faktor usporenja korozije na čeliku, Al, Ni i Cr, ali ubrzavaju koroziju Cu legura. Slično djeluje smjesa amina i NaNO_2 koja kemijskom reakcijom daje hlapivi inhibitor amonijev nitrit, NH_4NO_2 . Hlapivi inhibitori se rabe u obliku praha ili se alkoholnom otopinom natapaju papiri, odnosno porozne tvari (najčešće spužvasti poliplasti) [3].

4.4.3. Uspješnost inhibicije

Uspješnost inhibicije izražava se faktorom usporavanja (retardacije) f_u definiranim prema jednadžbi 1.1.

$$f_u = \frac{(v_{kor})_{ni}}{(v_{kor})_i} \quad (1.1.)$$

odnosno stupnjem inhibicije η_i jednakim jednadžbi 1.2.

$$\eta_i = \frac{[(v_{kor})_{ni} - (v_{kor})_i] \cdot 100\%}{(v_{kor})_{ni}} \quad (1.2.)$$

gdje je $(v_{kor})_{ni}$ brzina korozije u neinhibiranom mediju, a $(v_{kor})_i$ brzina korozije u inhibiranom mediju. Faktori usporenja obično iznose 5 - 50, što odgovara stupnju inhibicije između (80 i 98)%. Koncentracije inhibitora u elektrolitima kreću se od 0,1 do 10 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ [3].

5. EKSPERIMENTALNI DIO

5.1. Uvod

Eksperimentalni dio rada sastojao se od laboratorijskih ispitivanja realnih oštećenja nastalih u eksploataciji na konstrukcijama od nelegiranih čelika koja su se dogodila na Fakultetu strojarstva i brodogradnje kao i na različitim uzorcima oštećenih konstrukcija iz eksploatacije, a koji su bili dostupni u Laboratoriju za zaštitu materijala u kojem su provedena i sva ispitivanja s ciljem utvrđivanja mehanizma nastalih oštećenja i mogućnosti njegovog izbjegavanja.



Sl. 48. Radno mjesto ispitivanja uzoraka pod stereomikroskopom.

5.2. Ispitivanja različitih vrsta uzoraka nastalih u eksploataciji

Ispitivanja su provedena na različitim instalacijskim cijevima te konstrukciji od armiranog betona koja će biti prikazana slijedećim primjarima kao što su:

1. Puknuće temeljne vodovodne cijevi kod istočne zgrade fakulteta,
2. Puknuće temeljne instalacije centralnog grijanja,
3. Puknuće temeljne vodovodne instalacije kod sjeverne zgrade fakulteta,
4. Dotrajali parkirni prostor od armiranog betona,
5. Oštećenje čeličnog cjevovoda sirove netretirane vode,
6. Puknuće vodovodnog cjevovoda,
7. Oštećenje cjevovoda morske balastne vode u rafinerijskom postrojenu,
8. Puknuće cjevovoda sirove vode.

5.2.1. Puknuće temeljne vodovodne cijevi

Ispitivanja su se provodila na temeljnoj vodovodnoj cijevi od nelegiranog čelika. Cijev je bila prevučena bitumenskim slojem koji služi za zaštitu od korozije. Vodovodne cijevi su postavljene u tlo i prekrivene zemljom. Zbog dugotrajne upotrebe i jako vlažne agresivne sredine kao što se vidi iz slike 49 došlo je do nastanka oštećenja koja su dovela do perforacije stijenki i propuštanja vode. Slikom 50 dan je prikaz nastalih oštećenja.



Sl. 49. Iskopina pored istočne zgrade Fakulteta strojarstva i brodogradnje – oštećenje vodovodne cijevi.

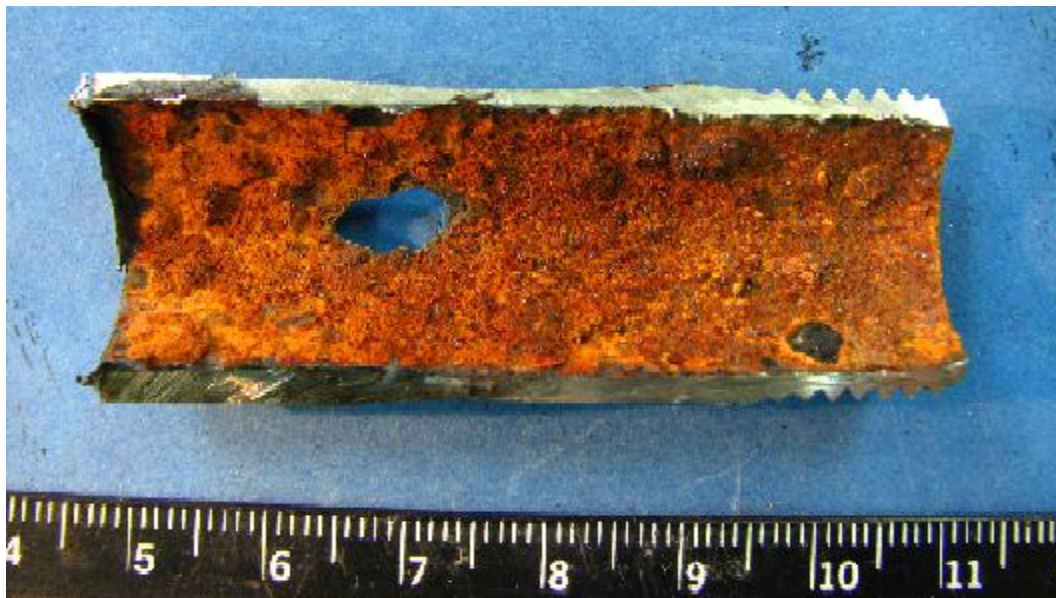
Kao što se vidi iz slike 50 došlo je do oštećenja bitumenskog sloja na vodovodnoj cijevi pri čemu je taj sloj sa godinama dotrajavao i kada se u potpunosti ošteti, cijev je počela korodirati. Vidi se da je u području oštećenja zaštitne prevlake opća korozija napala izloženi dio cijevi i s vremenom se stanjivao njena debljina. Kada se stijenka u potpunosti stanjila zbog korozije došlo je do propuštanja vode iz cijevi.



Puknuće temeljne vodovodne cijevi pored istočne zgrade FSB-a	
Starost	47. godina
Zastoj	Jedan dan
Cijena	17.051.00 kn

Sl. 50. Opća korozija u području oštećenja zaštitne prevlake i pojava potpune perforacije stijenke cijevi - vodovodna cijev pored istočne zgrade Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

Slika 51 prikazuje unutanji presjek cijevi. Vidi se da je cijela unutrašnjost stijenke cijevi prekrivena kompaktnim korozijskim produktima što ukazuje na odvijanje procesa opće korozije.



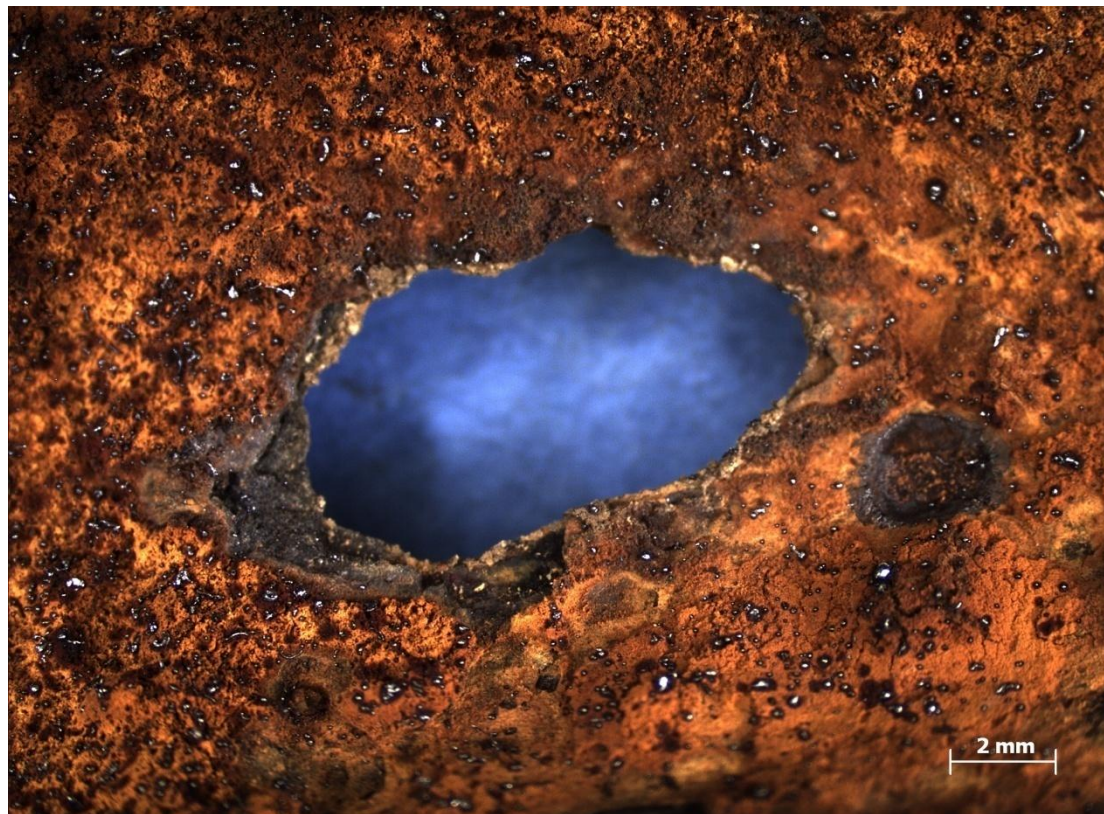
Sl. 51. Izrezani detalj - unutanji presjek cijevi.

Slika 52 prikazuje da je i sa vanjske strane cijevovod također korodirao. Obzirom da je cijevovod bio zaštićen bitumenskom zaštitnom prevlakom može se zaključiti da je do izazivanja oštećenja s vanjske strane cijevi došlo uslijed oštećenja prevlake što je imalo za posljedicu pokretanje korozijskih procesa u tom području i u konačnici dovelo do potpune perforacije stijenke.



Sl. 52. Detalj – vanjski dio cijevi.

Iz slike 53 vidi se stereomikroskopski prikaz opće korozije na unutarnjem dijelu cijevi. Obzirom na karakteristike korozijskih produkata kao i izgled oštećenja nakon njihova uklanjanja može se zaključiti da je proces opće korozije uzrokovan kisikom prisutnim u vodi.



Sl. 53. Stereomikroskopski prikaz puknuća – unutarnji dio cijevi.

Slikom 54 detaljnije je prikazan unutarnji dio cijevi. Vidi se kompaktan sloj nastalih korozijskih produkata, a karakterističan izgled tamnog obojenja nakon djelomičnog uklanjanja korozijskog produkta ukazuje da je proces korozije potpomognut kisikom u vodi.

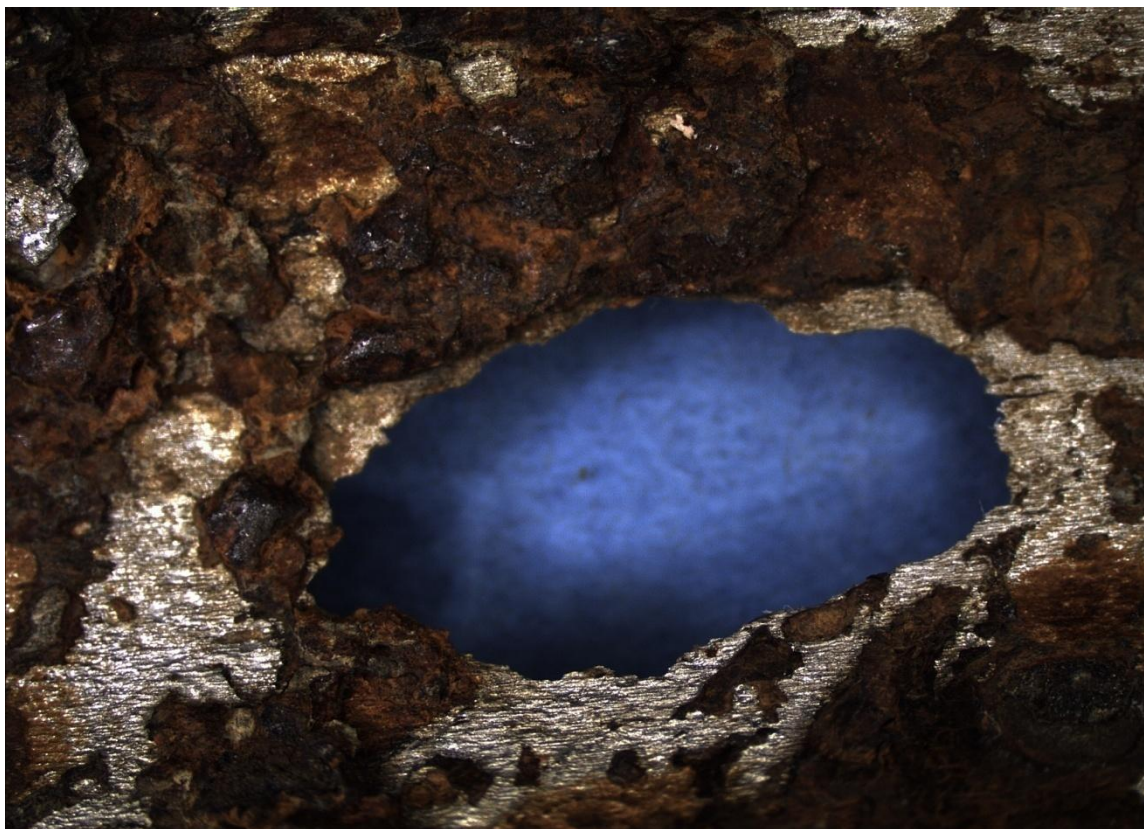


Sl. 54. Stereomikroskopski prikaz detelja opće korozije na kojemu je uklonjen produkt korozije.

Slika 55 prikazuje detaljniji stereomikroskopski prikaz nastalog rupičastog oštećenja dok je slikom 56 dana stereomikroskopska snimka unutrašnjosti cjevovoda u području oštećenja nakon djelomičnog uklanjanja korozijskih produkata kiselinskim nagrivanjem u otopini HF/HNO_3 . Kao što se iz slike vidi produkti korozije su toliko čvrsto prionjeni uz stijenku da se nisu mogli u potpunosti ukloniti što ukazuje da nastali sloj korozijskih produkata u unutrašnjosti cijevi ima svojevršno zaštitno djelovanje.



Sl. 55. Stereomikroskopski prikaz pucanja na vanjskom dijelu cijevi.



Sl. 56. Stereomikroskopski prikaz očišćenog dijela cjevovoda od korozivskih produkata.

5.2.2. Puknuće temeljne instalacije centralnog grijanja

Ispitivanja su provedena na jednoj od temeljnih cijevi centralnog grijanja koje su postavljene na lokaciji između istočne i južne zgrade Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Kao što se vidi iz slike 57 cjevovod je obložen toplinskom izolacijom preko kojeg je bila postavljena aluminijska obloga koja štiti cjevovod i od vanjskih utjecaja. Vidi se i da je velika količina tople vode izljevena iz cijevi nakon potpune perforacije, što je prouzročilo štetu.



Sl. 57. Puknuće temeljne instalacije centralnog grijanja između južne i istočne zgrade Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

Iz slike 58 vidljivo je da je do korozije cjevovoda došlo s vanjske strane cijevi, dok je unutrašnjost u velikoj mjeri neoštećena. Iz slike je još vidljivo nejednoliko djelovanje korozije na cjevovod.



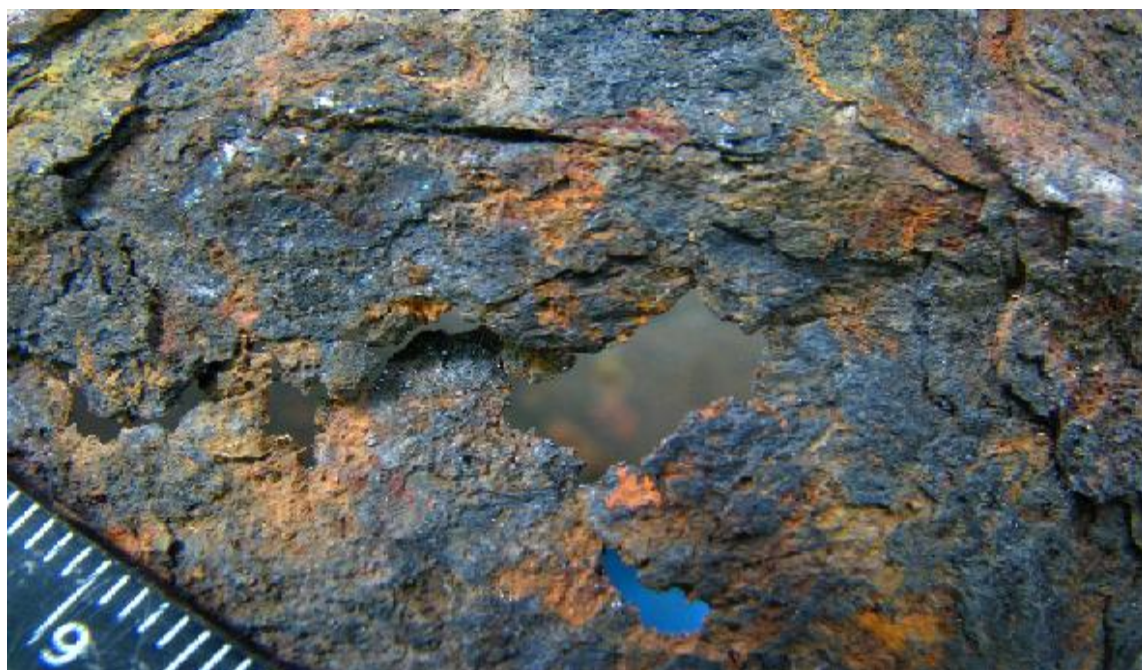
Puknuće temeljne instalacije centralnog grijanja	
Starost	47 godina
Zastoj	3 dana
Cijena	10.848.00 kn

Sl. 58. Prikaz dijela oštećenog toplovoda od nelegiranog čelika.

Na slikama 59 i 60 prikazani su karakteristični detalji nastalih oštećenja koji ukazuju da je do njih došlo ispod toplinske izolacije, pa stoga bi se ona mogla okarakterizirati kao korozija u procjepu odnosno korozija ispod instalacije. Također je vidljivo i da uslijed korozije dolazi do raslojavanja materijala i naposljetku njegove potpune perforacije. Slikama 61 i 62 prikazane su stereomikroskopske snimke produkata korozije koji su u tom procesu nastali. Na slici 62 jasno se vidi da su produkti korozije nastali s vanjske strane cijevovoda.



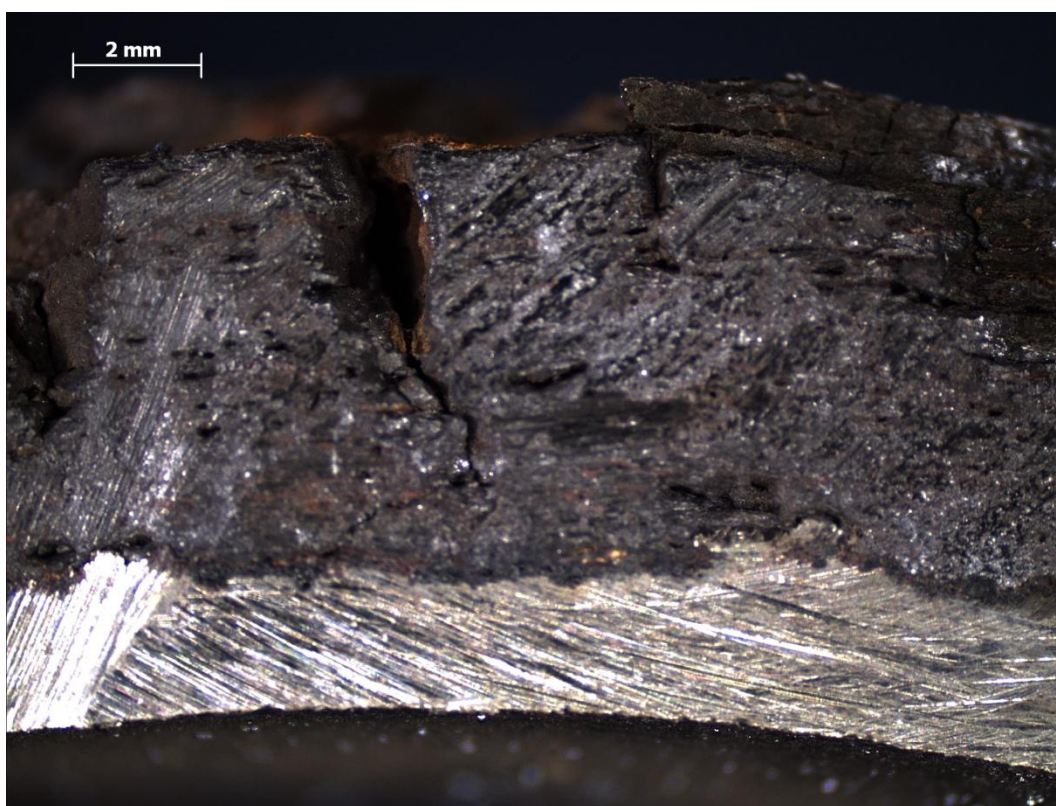
Sl. 59. Korozija ispod izolacije – vanjski dijela cijevi za centralno grijanje.



Sl. 60. Detalj puknuća na vanjskom dijelu cijevi za centralno grijanje.



Sl. 61. Detaljni stereomikroskopski prikaz u području oštećenja.



Sl. 62. Stereomikroskopski prikaz produkta korozije na cijevi za centralno grijanje – vidljivo je da su korozijski produkti nastali samo s vanjske strane cijevi.

5.2.3. Puknuće temeljne vodovodne instalacije kod sjeverne zgrade fakulteta

U ovom slučaju su se provodila ispitivanja na vodovodnoj cijevi kod sjeverne zgrade Fakulteta strojarstva i brodogradnje koja je bila postavljena u tlo. Cijevovod nije bio izoliran. Slikom 63 prikazani su detalji snimljeni tijekom provedbe sanacije nastalih oštećenja – zamjene oštećene cijevi novom.



Sl. 63. Iskopavanje puknute temeljne vodovodne instalacije.

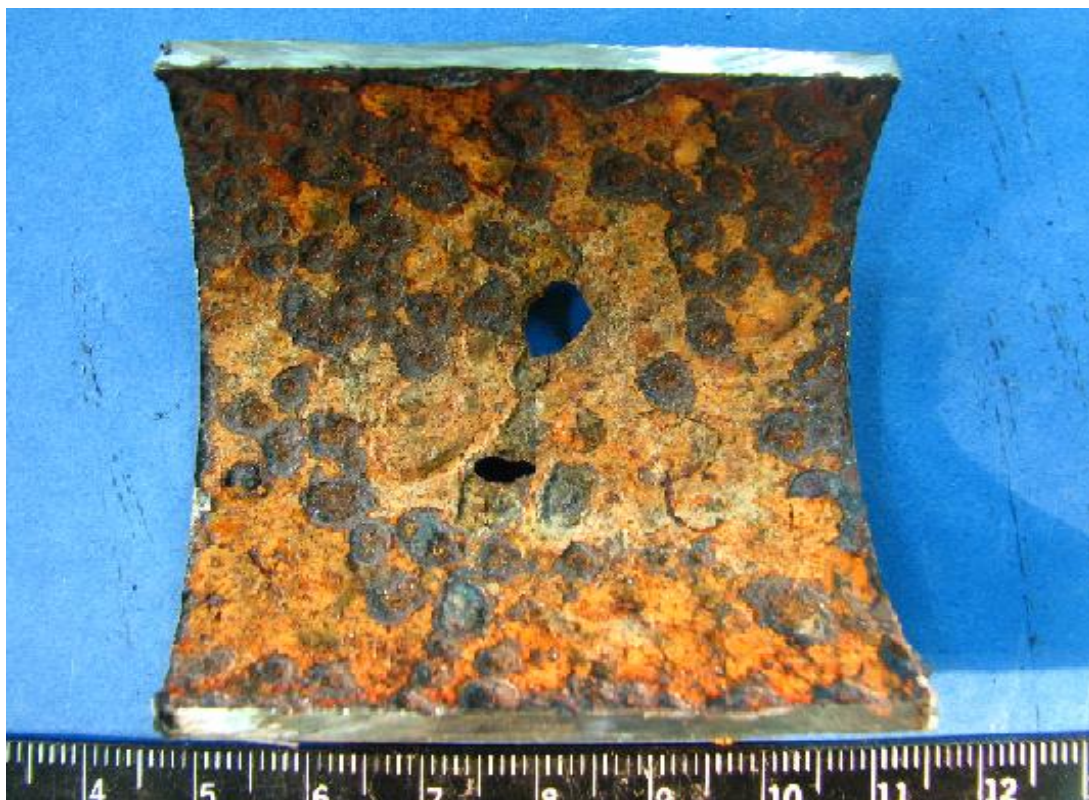
Na slici 64 je prikazan izrezani dio cijevovoda na kojem se vidi oštećenje koje je nastalo usljed korozije.



Puknuće dotrajale temeljne vodovodne cijevi	
Starost	46. godina
Zastoj	1 dan
Cijena	29.495.00 kn

Sl. 64. Prikaz nastalih oštećenja dijela temeljne vodovodne cijevi zahvaćenog korozijom te temeljne značajke cjevovoda.

Na slici 65 prikazan je prerezani dio presjeka sa unutarnje strane cijevi u području oštećenja. Vidi se da je unutrašnjost cijevi korodirala po cijeloj površini što ukazuje na djelovanje opće korozije, te se ujedno vide i produkti korozije. Na slici 66 prikazana je vanjska stjenka cjevovoda u području oštećenja. Vidljivo je da je proces korozije koji je doveo do perforacije stijenki pokrenut s vanjske strane – tj. sa strane tla, pa se daje zaključiti da je do pojave oštećivanja došlo uslijed oštećivanja (dotrajalosti) zaštitne prevlake.

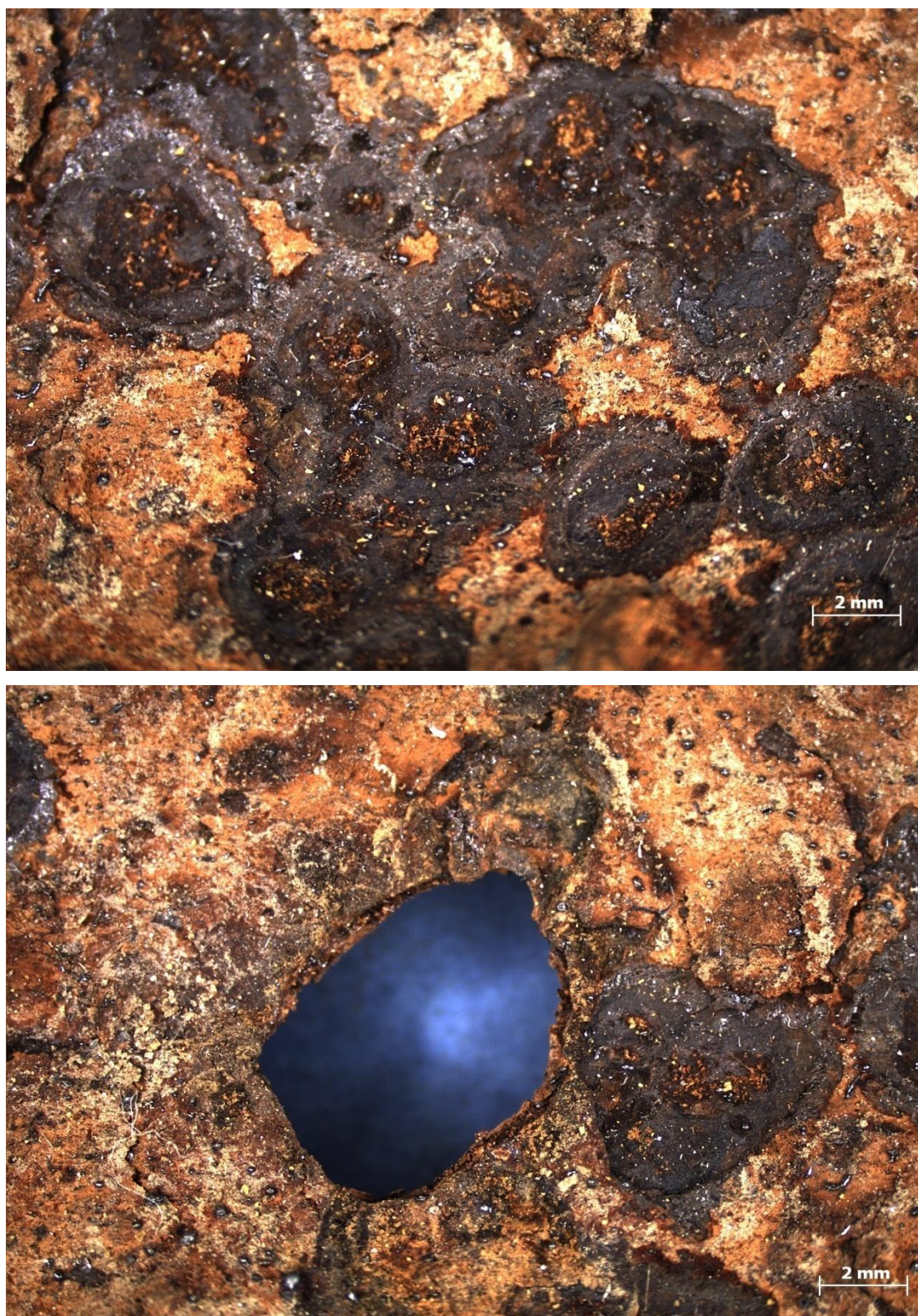


Sl. 65. Detalj presjeka unutarnjeg dijela cijevi zahvaćenog korozijom.



Sl. 66. Detalj presjeka vanjskog dijela cijevi zahvaćenog korozijom.

Slikom 67 prikazane su detaljnije stereomikroskopske snimke unutrašnjosti cjevovoda iz kojih je vidljiv sloj kompaktnih korozijskih produkata i odvijanje korozije ispod njih.



Sl. 67. Stereomikroskopski prikaz unutarnjeg dijela cijevi u području potpune perforacije (dolje) i detalj površine cijevi nakon uklanjanja korozijskih produkata (gore).

Slika 68 prikazuje vanjski dio cijevi. Na toj stereomikroskopskoj slici se još vide i produkti korozije i mjesto propuštanja cjevovoda. Poblje se vidi nagib stanjivanja stijenke cijevi cjevovoda koji se zbog dugotrajnog napada toliko stanjio da je u konačnici došlo do potpune perforacije stijenke cijevi.



Sl. 68. Stereomikroskopski prikaz produkata korozije na vanjskom dijelu cijevi.

Slika 69 prikazuje stereomikroskopski prikaz dijela cjevovoda koji je očišćen HF/HNO_3 . Iz slike vidi da su produkti kompaktni i da vrlo čvrsto prijanjaju za čelik da se nisu mogli skinuti u potpunosti što ukazuje da nastali sloj korozijskih produkata u unutrašnjosti cijevi ima svojevrsno zaštitnog djelovanja.



Sl. 69. Stereomikroskopski prikaz djelomično očišćenog dijela cijevi od
korozijskih produkata.

5.2.4. Dotrajali parkirni prostor od armiranog betona

Slučaj oštećivanja armiranobetonske konstrukcije natkritog parkirnog prostora ispred sjeverne zgrade Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Zbog dugotrajne uporabe i različitih atmosferskih prilika ta konstrukcija je počela korodirati. Radi tih korozijskih produkata konstrukcija više nije bila stabilna i prijetilo joj je urušavanje te se naposljetku na njoj morala izvršiti rekonstrukcija radi sigurnosti ljudi koji su koristili prilaz.



Dotrajali parkirni prostor od armiranog betona	
Starost	50 godina
Zastoj	3 mjeseca
Cijena	537.341.00 kn

Sl. 70. Betonska konstrukcija zahvaćena korozijom.

Slika 71 prikazuje dio konstrukcije od armiranog betona koji je oštećen zbog korozije.



Sl. 71. Dio armirano betonske konstrukcije zahvaćene korozijom.

Iz slike 72 i 72 vidljivo je korozijsko oštećenje čelične armature u betonu nastale zbog dugotrajne izloženosti vlazi u zraku i različitih padalina kao što su kiša ili snijeg. Zbog snijega taj se beton posipao solju koja je također poticala koroziju. Uslijed toga nastupila je pojava korozije čelične armature, a kako korozijski produkti imaju veći volumen od volumna unuštene metala to je dovelo do pucanja betona, čime se još više olakšavao prodor agresivnog medija do same armature. Zbog toga je morala biti napravljena sanacija i izgradnja novog prilaza zgradi.



Sl. 72. Prikaz nastale korozije armiranog betona usljed vlage.



Sl. 73. Prikaz detalja armirane nosive grede zahvaćene korozijom.

5.2.5. Oštećenje čeličnog cjevovoda sirove netretirane vode

U ovom slučaju provodila su se ispitivanja na čeličnom cjevovodu sirove netretirane vode. Cjevovod je bio prevučen bitumenskim zaštitnim slojem i ukopan u zemlju. Zbog različitih korozijskih produkata unutar cjevovoda, taj cjevovod je počeo korodirati sa nutarnje strane. Slika 74 prikazuje dio cjevovoda na kojem je došlo do oštećenja. Taj dio cjevovoda je izrezan i na njemu su provedena ispitivanja.



Oštećenje čeličnog cjevovoda sirove netretirane vode	
Starost	Oko 20 godina

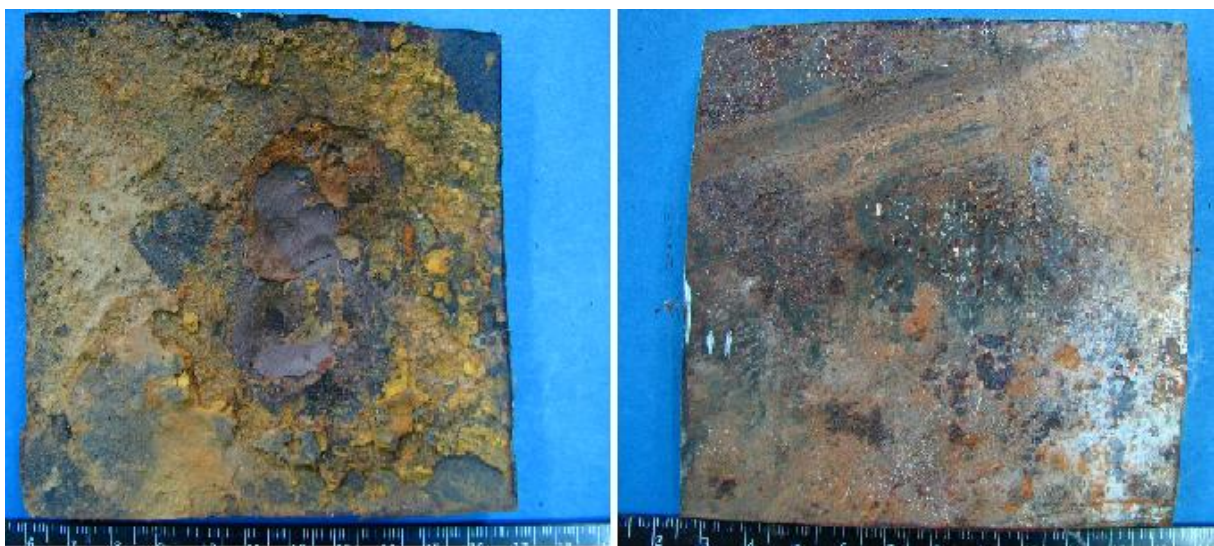
Sl. 74. Dio čeličnog cjevovoda sirove vode – vanjska strana.

Na slici 75 je prikazana unutarnja strana cijevovoda koja je zahvaćena korozijom. Kao što se vidi korozija je zahvatila cijelu površinu cijevi. Vidi se i da je cijela unutrašnja površina cijevi prekrivena debljim slojem gomoljastih korozijskih produkata.



Sl. 75. Dio čeličnog cjevovoda sirove vode – unutarnja strana.

Slika 76 prikazuje unutarnji i vanjski dio cjevovoda. Vidi se i da vanjski dio cjevovoda nije oštećen korozijom, te to dodatno potvrđuje da je korozija izazvana i uznapredovala isključivo s unutarnje strane cijevi.



Sl. 76. Unutarnji dio dijela cjevovoda (lijevo) i vanjski dio dijela cjevovoda (desno) koji je korodirao.

Na slici 77 prikazan je izrezani komad cjevovoda. Taj komad je potpuno korodirao po cijeloj površini i iz toga se može zaključiti da je došlo do opće korozije. Vide se i pojave malih udubinja na cijevi koje su nastale zbog samog neravnomjernog karaktera tog procesa.



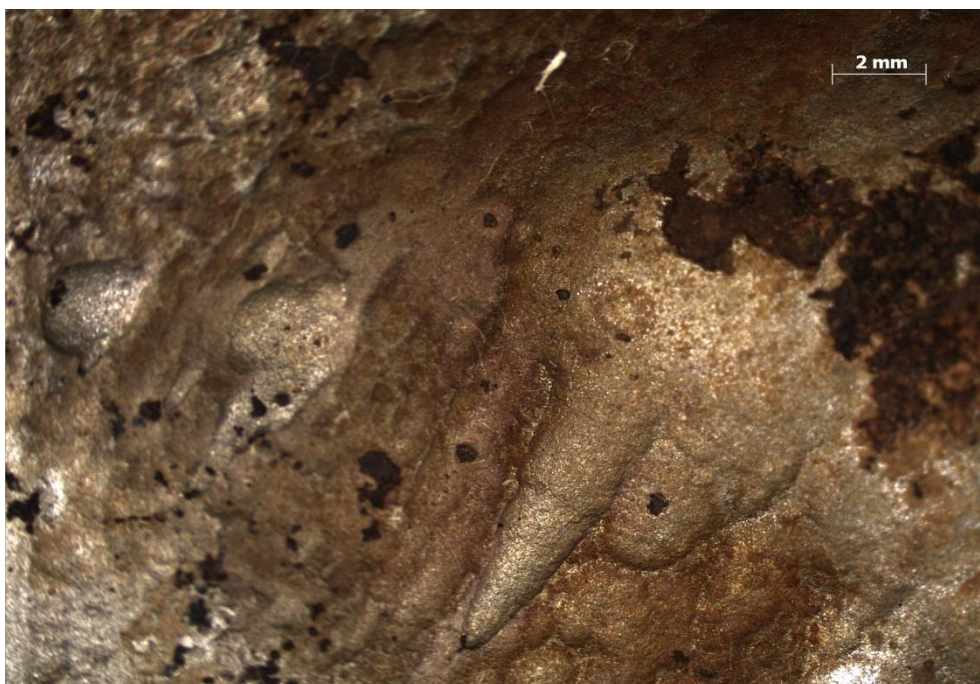
Sl. 77. Detalj unutarnjeg dijela cijevi zahvaćen korozijom.

Iz slike 78 vidljiva je stereomikroskopska snimka detalja jednog dijela cjevovoda. Slika prikazuje stvaranje blagog udubljenja usljed neravnomjerne opće korozije, te se vide i odlomljeni korozijski produkti.



Sl. 78. Prikaz detalja korozijskih produkata stereomikroskopskom snimkom sa unutarnjeg dijela cijevi zahvaćenog općom korozijom.

Slika 79 prikazuje stereomikroskopski prikaz dijela cjevovoda kod kojeg su skinuti korozijski produkti. Produkti korozije su uklanjani HF/HNO₃, te se vidi da su ti produkti skoro u potpunosti uklonjeni sa cijevi. To ukazuje da produkti nisu čvrsto prionjeni za površinu te da ne potpomažu zaštitu cjevovoda.



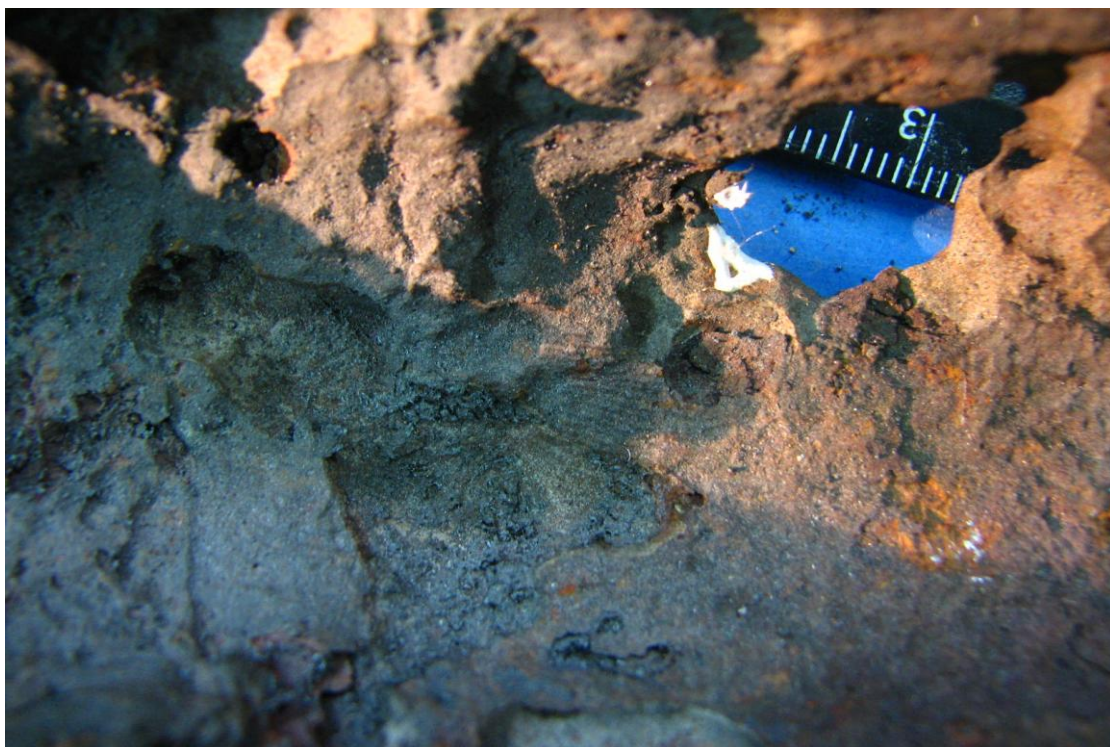
Sl. 79. Stereomikroskopski prikaz unutarnjeg dijela cijevi očišćenog od produkata korozije.

5.2.6. Puknuće cjevovoda pitke vode

Ovaj slučaj prikazuje puknuće temeljnog cjevovoda pitke vode. Cijev je bila prevučena bitumenskim zaštitnim slojem koji je postavljen preko cijevi zbog zaštite od vanjskih produkata koji mogu izazvati korodiranje cjevovoda. Taj cjevovod je nakon prevlačenja postavljen u tlo i prekriven zemljom. Iz slika 80 i 81 vidljivo je oštećenje cjevovoda sa nutarnje strane. Cijev je očišćena od produkata korozije. Jamice su nastale usljed dugotrajnog djelovanja opće korozije koja je nagrizajući čelik uzrokovala stanjenje stijenki čelika i naposljetku dovela do pucanja materijala. Iz slike 81 se vidi detalj pukotine cjevovoda sa nutarnje strane.



Sl. 80. Prikaz pukotine na odrezanom dijelu cjevovoda.



Sl. 81. Prikaz detalja pukotine na unutarnjem dijelu cijevi.

Slika 82 prikazuje vanjski dio cijevi. Vidljivo je da je vanjska stijenka cijevovoda neoštećena, što dodatno potvrđuje da je stanjenje nastupilo isključivo sa nutarnje strane cjevovoda i uzrokovalo štetu.



Sl. 82. Prikaz odrezanog dijela cijevi s vanjske strane.

Slike 83 i 84 prikazuju detaljnije stereomikroskopske snimke unutarnjeg dijela cijevi koja je zahvaćena korozijom. Vidi se da je došlo do oštećenja materijala i do pojave jamica usljed korozije.



Sl. 83. Stereomikroskopski prikaz detalja korozije na unutarnjem dijelu cijevi.



Sl. 84. Stereomikroskopski prikaz drugog detalja korozije na unutarnjem dijelu cijevi.

5.2.7. Oštećenje cjevovoda morske balastne vode u rafinerijskom postrojenju

U ovom slučaju prikazano je oštećenje cjevovoda u rafinerijskom postrojenju u kojemu je strujala morska balastna voda. Prilikom iskrcavanja nafte iz tankera, ta morska voda koja služi kao balast tankeru, transportira se navedenim cjevovodom s broda do postrojenja za obradu vode prije nego li se ispusti u more. Voda je unutar cijevi također bila i u doticaju sa ostacima nafte. Iz slike 86 se vidi da je korozija obuhvatila cijelu površinu cjevovoda, ali isto tako vide se i linijski raspoređena korozijska jamičasta žarišta.



Sl. 85. Prikaz unutrašnjosti cjevovoda morske balastne vode.

Slika 86 prikazuje naslage korozijskih produkata i taloga na donjnjem dijelu cjevovoda nakon izrezivanja. Vidljivo je da se u tom donjem dijelu cijevi duže zadržavao medij koji je protjecao cjevovodom (morska voda + ostaci nafte).



Sl. 86. Naslage produkata korozije na donjem dijelu cjevovoda nakon rezanja.

Slika 87 i 88 prikazuju izrezani dio cjevovoda sa gornje strane. Vidljivo je da su oštećenja u vidu pravilno raspoređenih jamica nastala linijski cijelom dužinom cijevi i to u položaju koji odgovara 12 h na satu. Slika 88 prikazuje detalj jedne jamice i korozijskih produkata koji su se otkrili. Na temelju morfoloških karakteristika nastalih oštećenja koja su linijski pozicionirana u nadglavnom položaju nad ranije navedenim talogom na dnu cijevi može se zaključiti da je uslijed dužih razdoblja mirovanja ostataka morske vode i nafte u cijevi dolazilo do isparavanja koja su stalno vlažila gornje stijenke cijevi i dovela do navedenih lokalnih korozijskih pojava u vidu jamičaste korozije.



Sl. 87. Prikaz rupičaste korozije na gornjem dijelu cjevovoda.



Sl. 88. Detalj rupičaste korozije na gornjem dijelu cjevovoda.

Slike 89 i 90 prikazuju stereomikroskopske snimke pojedinih korozijskih jamica na cijevi. Iz njih se detaljnije vide jamice i korozijski produkti nastali korodiranjem čelika.



Sl. 89. Stereomikroskopski snimak jedne od jamica uzrokovane korozijom.



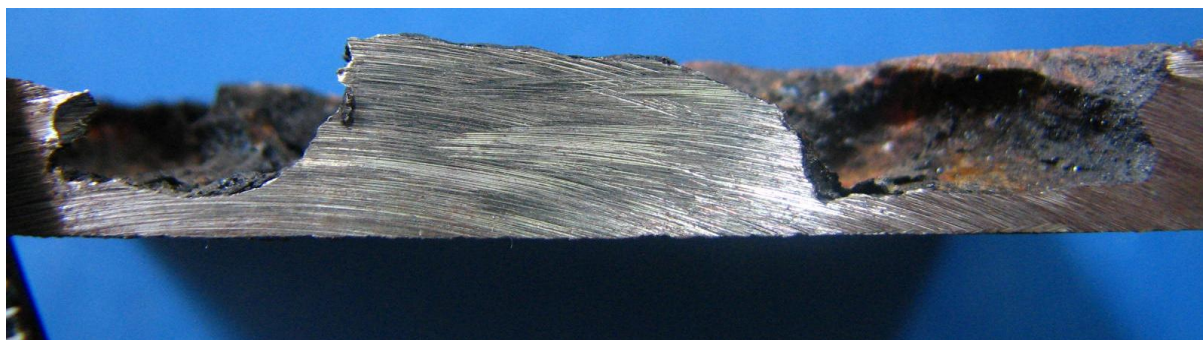
Sl. 90. Stereomikroskopski snimak drugog detalja jamice koja je nastala korodiranjem čelika.

5.2.8. Puknuće vodovodnog cjevovoda

Ispitivanja su se provodila na oštećenom cjevovodu za transport vode za piće. Cjevovod je bio prevučen zaštitnim slojem i postavljen u tlo. Slika 91 (lijevo) prikazuje unutrašnji dio vodovodne cijevi na kojem su uklonjeni produkti korozije. Zbog dugotrajnog oštećivanja došlo je do stanjivanja stijenke cijevi te su se pojavile jamice različitih veličina. S vremenom se ta cijev toliko stanjila da se stvorila rupica kroz koju se voda počela izljevati u tlo. Slika 91 (desno) prikazuje vanjski dio cjevovoda i rupicu koja je prouzročila izlivanje vode iz njega. Vidi se i da vanjski dio cjevovoda nije oštećen korozijom, te to dodatno potvrđuje da je korozija izazvana i uznapredovala isključivo s unutarnje strane cijevi. Slika 92 prikazuje poprečni presjek cijevi te uznapredovala oštećenja zbog prodora korozije u stijenke cijevi.



Sl. 91. Unutarnji dio cijevi zahvaćen korozijom (lijevo), te vanski dio cijevi (desno).



Sl. 92. Poprečni presjek izrezanog dijela cijevi u zoni oštećenja

6. ZAKLJUČAK

U teoretskom dijelu diplomskog rada su prikazana raznovrsna korozijska oštećenja, u prvom redu na konstrukcijama izrađenim od nelegiranih konstrukcijskih čelika, koja osim što dovode do smanjenja trajnosti uzrokuju i nastanak velikih šteta. Upravo zbog tolike štetnosti i gubitaka zbog korozije istražuju se i usavršavaju različite metode zaštite od korozije kao što su npr. zaštita premazima koja je jedna od osnovnih vrsta zaštite materijala, zatim zaštita inhibitorima, a jedna od bitnijih su i konstrukcijske i tehnološke mjere koje ujedno i ukazuju kakav materijal odabrati da bi bio najpovoljniji što se tiče otpornosti na koroziju u različitim uvjetima primjene. Koliko god se vodilo računa o izboru materijala i određenim vrstama zaštite od korozije, svejedno s vremenom dolazi do korodiranja i uništavanja materijal jer koroziju se može najčešće samo usporiti, ali ne i potpuno spriječiti. Tako ako koroziju na vrijeme uočimo i saniramo biti će manje posljedice nego ako se to dogodi u nekoj fazi kada je materijal već potpuno uništen i treba ga zamjeniti. Prema tome, s ciljem učinkovite zaštite od korozije, treba pažljivo uzimati u obzir vrstu materijala, negovu primjenu u različitim vrstama medija i naravno voditi računa o kvalitetnoj zaštiti i održavanju kako bismo mogli konstrukcije što jednostavnije i jeftinije održavati, što se posebno odnosi na one izrađene od nelegiranih čelika.

U eksperimentalnom dijelu rada prikazana su oštećenja na realnim uzorcima kao što su različite vrste cjevovoda i betonska konstrukcija na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Provedena je detaljna analiza nastalih mehanizama oštećenja na pojedinim uzorcima. Na nekim uzorcima došlo je do korozije unutar cijevi zbog korozijskih produkata iz vode. Te cijevi su bile zaštićene bitumenskim zaštitnim slojem i postavljene u tlo. Iako je u većini slučajeva došlo do oštećenja iznutra, na jednom cjevovodu zbog velike agresivnosti tla došlo je do uništenja bitumenskog sloja i nagrivanja izvana. To je dovelo do stanjivanja cijevi do razine kada se cjevovod toliko ošteti da počeo propuštati.

Na cijevi centralnog grijanja došlo je do korozije ispod izolacije usljed njenog oštećenja. Napadnut je vanjski dio cjevovoda i usljed oštećivanja cijevi došlo je do potpune perforacije. Na armirano betonskoj konstrukciji došlo je do oštećivanja betona usljed vlage i vode. zbog toga je nastupila pojava korozije čelične armature, a kako korozijski produkti imaju veći volumen od volumna unuštenog metala to je dovelo do pucanja betona. Time je još više olakšavan prodor agresivnog medija do same armature i do njegovog uništenja.

Na cjevovodu balastne vode došlo je do opće korozije unutar cijevi zbog agresivnosti slane vode i nafte, a budući da su ostajale naslage produkata korozije na dnu cijevi, zbog njihovog isparavanja je došlo do pojave jamica na gornem dijelu cjevovoda.

LITERATURA

1. Tomislav Filetin, Franjo Kovačiček, Janez Indof: "Svojstva i primjena materijala" Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2002.g.
2. Pavle Pavličić: "Materijal čelik-SKHT/kemija u industriji, Zagreb 2002.g.
3. Ivan Esih: "Osnove površinske zaštite", Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2010.g.
4. www.cortecros.hr/uploads/publikacije/.../korozija_u_prodogradnji.pdf
5. Ema Stupnišek-Lisac: "Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala", Zagreb 2007.g.
6. Ladislav Vrsalović: "Korozija i okoliš", Split.
7. www.gradimo.hr
8. www.fsb.unizg.hr/korozija/
9. www.slideshere.net
10. www.fsb.unizg.hr/korozija/prva.php
11. www.pfst.hrolddatamaterijaliskripta%20Zastita%20materijala.doc
12. Ivan Esih i Zvonimir Dugi, "Tehnologija zaštite od korozije 1, školska knjiga, Zagreb 1989.g.
13. www.anodniprotektor/slike.com
14. <http://www.fsb.unizg.hr/geometrija.broda/100/130/gb131.htm>
15. www.corrosion-project.info/Predavanja/EKM/Predavanje082006.pdf
16. Compiled by Evert D. D. During: "Corosion atlas" 1997.g.
17. Principles and preventions of corrosion, Danny A.Jones,
18. Stress-Corrosion Cracking, Materials Performance and Evaluation, Russell H.Jones, Editor, 1999.
19. Corrosion protection Inspector's book of reference
20. www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/uniform_corrosion.htm
21. www.google.hr/intergranular_corrosion/image
22. <http://ivents.nace.org/library/corrosion/localized/introduction.asp>
23. Moje osobne fotografije